

ORSAY
SERIE A,
N° D'ORDRE
522

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES D'ORSAY
UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES

PAR

Georges RAPHAEL

PREMIERE THESE

ETUDE DES SUSCEPTIBILITES MAGNETIQUES
DE QUELQUES DERIVES DU PLUTONIUM

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 18 Juin 1969 devant la Commission d'Examen

M. MICHEL

Président

M.M. FLAHAUT

LACOMBE

GUILLAUMONT

LALLEMENT

Examineurs

ORSAY
SERIE A,
N° D'ORDRE
522

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES D'ORSAY UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES

PAR

Georges RAPHAEL

PREMIERE THESE

**ETUDE DES SUSCEPTIBILITES MAGNETIQUES
DE QUELQUES DERIVES DU PLUTONIUM**

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 18 Juin 1969 devant la Commission d'Examen

M. MICHEL

Président

M.M. FLAHAUT

LACOMBE

GUILLAUMONT

LALLEMENT

Examineurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552220_0031

Ce travail a été effectué au Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses, dans les laboratoires des Services des Eléments Combustibles au Plutonium et d'Etudes Radiométallurgiques - Section d'Etudes des Céramiques à base de Plutonium. Je remercie Messieurs SEBILLEAU et BUSSY de m'avoir permis de l'accomplir dans les meilleures conditions.

A Monsieur le Professeur MICHEL, j'exprime ma profonde reconnaissance pour avoir bien voulu patronner cette thèse et accepter de présider ce jury.

Messieurs les Professeurs FLAHAUT et GUILLAUMONT m'ont fait l'honneur de participer à ce jury de thèse, je les prie d'être assurés de ma respectueuse reconnaissance.

Je remercie vivement Monsieur LALLEMENT qui m'a suggéré le sujet, et qui tout au long de cette thèse m'a guidé et encouragé avec beaucoup de bienveillance.

C'est à Monsieur DE NOVION que j'exprimerai ma profonde gratitude pour sa précieuse et amicale collaboration, qui m'a permis de mener à terme ce travail.

Je dois également remercier Monsieur MARCON pour sa participation et les nombreuses discussions que nous avons eues ensemble.

Je voudrais enfin remercier Messieurs DEAN et LORENZELLI qui m'ont fabriqué de nombreux échantillons, et tout le personnel du laboratoire pour leur aide et l'agréable atmosphère de travail.



TABLE DES MATIERES

	Pages
Introduction et généralités	1
1ère partie - Données sur le comportement magnétique des ions d'actinides	3
I.1. Propriétés magnétiques des ions libres d'actinides	3
I.1.1. Différents phénomènes responsables du magnétisme	3
I.1.2. Structures des niveaux	7
I.1.3. Calcul des susceptibilités des ions libres	16
I.2. Le champ cristallin	18
I.2.1. Définition	18
I.2.2. Effets du champ cristallin sur les niveaux d'énergie d'un ion libre	19
I.2.3. Décomposition d'un multiplet isolé J d'une configuration f^N par un "champ cristallin" à symétrie cubique	20
I.2.4. Limite de validité d'un tel modèle de "champ cristallin"	22
I.2.5. Calcul des moments magnétiques portés par les niveaux dans l'approximation du "champ cristallin" pour une configuration $5f^N$	24
I.3. Limite d'application de ces théories aux composés métalliques	27
I.3.1. Diamagnétisme de bande	27
I.3.2. Le paramagnétisme de Pauli	28
I.3.3. Application au cas des composés métalliques d'actinides	31
2e partie - Techniques expérimentales	32
II.1. Préparations et analyses des composés	32
II.1.1. Préparations	32
II.1.2. Méthodes d'analyses	34
II.2. Description de la balance magnétique	35
II.2.1. Méthode de Faraday	36
II.2.2. Description de l'appareillage	37
II.2.3. Mise en oeuvre de l'appareil	42
II.2.4. Précision donnée par l'appareil	45
3e partie - Résultats expérimentaux et interprétation	47
III.1. Etude des propriétés magnétiques des oxydes de plutonium	48
III.1.1. Données physiques	48
III.1.2. Résultats expérimentaux et interprétation	50
III.1.2.1. Caractéristiques de nos échantillons	50
III.1.2.2. Le dioxyde de plutonium PuO_2	50
III.1.2.3. Le sesquioxyde de plutonium	53
III.1.2.4. Les oxydes sous-stoechiométriques	53
III.1.3. Conclusion	55

III.2. Etude des propriétés magnétiques des sulfures de plutonium	57
III.2.1. Données sur la structure cristallographique de ces sulfures et problème des valences dans ces composés	57
III.2.2. Résultats expérimentaux	58
III.2.2.1. Caractéristiques de nos échantillons	58
III.2.2.2. Résistivités de PuS et Pu ₃ S ₄	59
III.2.2.3. Nature des liaisons	59
III.2.2.4. Susceptibilités magnétiques des sulfures de plutonium	60
III.2.3. Quelques considérations sur les sulfures mixtes U _x Pu _{1-x} S	67
III.3. Propriétés magnétiques des carbures et nitrures de plutonium	70
III.3.1. Données sur la structure cristallographique et électronique des carbures et nitrures de plutonium	70
III.3.2. Résultats expérimentaux	76
III.3.2.1. Caractéristiques de nos échantillons	76
III.3.2.2. Susceptibilités magnétiques des carbures et nitrures de Pu	76
III.3.3. Interprétation	79
III.3.3.1. Pu ₂ C ₃	79
III.3.3.2. PuN	79
III.3.3.3. (U _y Pu _{1-y})C	80
III.3.3.4. Pu C (N,O,H)	80
III.3.4. Conclusion	91
Conclusion	93
Bibliographie	96

ETUDE DES SUSCEPTIBILITES MAGNETIQUES

DE QUELQUES DERIVES DU PLUTONIUM

INTRODUCTION ET GENERALITES

La structure électronique des actinides n'est pas encore bien connue et il existe encore de nombreuses controverses quant à la stabilité de la couche 5f. L'existence d'une couche 5f incomplète dans les actinides a amené de nombreux chercheurs à établir un parallèle entre les propriétés physiques des lanthanides qui possèdent une couche 4f non complète et celles des actinides.

Les propriétés magnétiques des terres rares, tant à l'état métallique qu'à l'état de composés, sont bien connues. Dans presque tous les cas :

- la susceptibilité paramagnétique suit approximativement une loi de Curie Weiss et met en évidence l'existence de moments magnétiques localisés sur les sites métalliques ;
- ces moments magnétiques ont des valeurs en bon accord avec celles calculées à partir de la couche $4f^n$ de l'ion libre ; elles dépendent du nombre N'd'électrons f présents dans le composé.

Cette liaison étroite entre les propriétés magnétiques et le nombre d'électrons f dans les terres rares nous amène tout naturellement à faire une tentative d'explication analogue dans les actinides. De nombreux résultats expérimentaux sur les composés d'uranium montrent que l'interprétation des résultats est nettement plus compliquée que dans le cas des lanthanides car la couche 5f des actinides est beaucoup plus déformée par l'environnement "cristallin" que la couche 4f des terres rares qui est plus interne. En particulier, dans l'uranium, le neptunium et le plutonium métalliques, les électrons 5f ont un comportement de bandes contrairement aux métaux de terres rares où les électrons 4f ont une structure de niveaux.

Cette étude est plus particulièrement axée sur les propriétés magnétiques des composés du plutonium. Dans une première partie, nous rappelons quelques résultats généraux sur le paramagnétisme des ions

libres, des ions engagés dans une structure cristalline et des métaux. Nous avons insisté sur les facteurs physiques qui influencent plus particulièrement le magnétisme des composés d'actinides.

Dans une deuxième partie, nous décrivons les méthodes de préparation et d'analyse, nos appareils de mesure et principalement la balance magnétique qui nous a permis de mesurer les susceptibilités magnétiques des composés de plutonium et d'uranium étudiés.

La dernière partie est consacrée à l'exposé des résultats expérimentaux et à leur interprétation en vue de la détermination du degré d'oxydation du plutonium dans les oxydes, sulfures, carbures et nitrures de plutonium.

I - PREMIERE PARTIE

DONNEES SUR LE COMPORTEMENT MAGNETIQUE DES IONS D'ACTINIDES

Ce premier paragraphe est un rappel théorique sur les propriétés paramagnétiques d'une configuration $f^{N'}$ et principalement $5f^{N'}$. Nous verrons l'influence de l'environnement sur le comportement de ces couches $f^{N'}$ et les modifications de propriétés physiques qui en résultent. Puis nous délimiterons le domaine d'application de ces résultats aux composés d'actinides en s'appuyant sur des études antérieures faites par d'autres auteurs.

I.1. Propriétés magnétiques des ions libres d'actinides.

I.1.1. Différents phénomènes responsables du magnétisme.

L'action d'un champ magnétique H sur un ion à N électrons est décrite par l'Hamiltonien relativiste :

$$\overline{\mathcal{H}}_M = \beta \vec{H} \left[\sum_{i=1}^N (\vec{l}_i + 2 \vec{s}_i) \right] + \frac{e^2}{8mc^2} H^2 \sum_{i=1}^N r_{i\perp}^2$$

β : magnéton de Bohr = $-\frac{e\hbar}{2mc} < 0$

$r_{i\perp}^2$: projection de r_i^2 sur le plan perpendiculaire à $\vec{H}$

$\sum \vec{s}_i = \sum \vec{l}_i = 0$ pour des couches complètes

$\overline{\mathcal{H}}_M$ est donc la somme de deux termes :

- le premier représente le paramagnétisme des couches incomplètes. Pour un gaz d'ions sans interaction, le champ magnétique tend à mettre les moments décrits par l'opérateur

$$\beta \sum_{i=1}^N (\vec{l}_i + 2 \vec{s}_i)$$

parallèles au champ pour minimiser l'énergie de $\overline{\mathcal{H}}_M$. L'énergie ther-

mique kT apportée au système a un effet de désordre et tend à s'opposer à l'ordre apporté par le champ magnétique. Si le moment magnétique ne dépend pas de T , la résultante de ces deux effets donne une loi de susceptibilité de Van Vleck due à l'énergie apportée par le couplage des niveaux par le champ magnétique.

- le deuxième terme représente la susceptibilité diamagnétique et ne dépend pas de la température car la valeur moyenne de r_i^2 est la même pour tous les états d'une configuration donnée.

Plaçons-nous maintenant dans le cas d'un gaz d'ions. Nous allons essayer de définir ces trois grandeurs :

- susceptibilité de Curie
- susceptibilité de Van Vleck
- diamagnétisme

à partir des états stationnaires de ces ions, d'un point de vue quantique.

I.1.1.1. Susceptibilité paramagnétique de Curie Weiss.

L'une des causes du magnétisme est due à l'effet Zeeman. Considérons, dans l'approximation du potentiel central, un ion de terres rares ou d'actinides ; son multiplet fondamental de moment angulaire $\vec{J}$ est $(2J + 1)$ fois dégénéré ; $\vec{J}$ est défini par $J^2 \text{ op } |\psi\rangle = J(J + 1)|\psi\rangle$. Les $(2J + 1)$ fonctions d'ondes peuvent être choisies comme vecteurs propres des opérateurs J^2 et J_z et sont caractérisées par les nombres quantiques J et M . L'énergie d'un tel niveau est E_0 . Il lui correspond un moment magnétique $g_J \vec{J} \beta$ qui a pour valeur sur l'axe Oz : $g_J M \beta$ (de $-J g_J$ à $+J g_J$).

L'application d'un champ $\vec{H}$ lève la dégénérescence du niveau J par effet Zeeman ; $|J, J_z\rangle$, qui reste vecteur propre dans l'espace des fonctions d'ondes du multiplet fondamental en présence de champ magnétique, prend l'énergie $E_0 - g_J \beta H J_z$.

La susceptibilité magnétique est le rapport de l'intensité d'aimantation au champ magnétique ; l'intensité d'aimantation est la somme

des moments magnétiques de chaque niveau multipliés par leur population. Si l'écart entre multiplets est très supérieur à βH , cette population est égale à :

$$\frac{e^{\frac{E_0 - W}{KT}}}{\sum_{J_z} e^{\frac{E_0 - W}{KT}}} \quad \text{avec } W = g_J \beta H M$$

Simplifions par $e^{\frac{E_0}{KT}}$ et développons au premier ordre $e^{-\frac{W}{KT}} \sim 1 - \frac{W}{KT}$

$$\sum_{J_z} e^{-\frac{W}{KT}} = (2J + 1) - \frac{W}{KT} \sum_{-J}^{+J} M = 2J + 1$$

si $g_J \beta H M \ll KT$ soit $\beta H \ll KT$ (pour un champ de 5000 Oe environ $\beta H = 0,4^\circ K$). La population est donc :

$$\text{avec champ : } P(J_z) = \frac{1}{2J + 1} \left(1 - \frac{g_J}{KT} M \beta H \right) \quad \text{et sans champ : } P(J_z) = \frac{1}{2J + 1}.$$

La diminution de population due au champ est donc :

$$\Delta P = \frac{1}{2J + 1} \frac{g_J M \beta H}{KT}$$

Le moment magnétique en projection sur un axe parallèle au champ magnétique pris comme direction Oz est $g_J M \beta$. L'aimantation est donc égale à

$$\sum_{J_z} \frac{1}{2J + 1} \frac{g_J M \beta H}{KT} g_J M \beta$$

et la susceptibilité

$$\chi = \frac{1}{2J + 1} \frac{g_J^2 \beta^2}{KT} \sum_{-J}^{+J} M^2.$$

On démontre mathématiquement que si M est entier ou demi-entier

$$\sum_{-J}^{+J} M^2 = \frac{1}{3} (2J + 1) J (J + 1)$$

donc

$$\chi = \frac{g_J^2 \beta^2}{3 KT} J (J + 1)$$

et pour un ion gramme

$$\chi = \frac{N g_J^2 \beta^2}{3 K T} J (J + 1)$$

ou

$$\chi = \frac{C}{T} \quad \text{avec} \quad C = \frac{N g_J^2 \beta^2 J (J + 1)}{3 K}$$

Dans ce calcul nous n'avons pas tenu compte de l'interaction des porteurs de moments. Ils agissent comme un champ magnétique proportionnel à l'aimantation, $H_m = n I$, ce qui conduit à la loi de Curie Weiss :

$$\chi = \frac{C}{T - nC} = \frac{C}{T - \theta} \quad \begin{array}{l} C : \text{constante de Curie} \\ \theta, n : \text{grandeur du champ moléculaire.} \end{array}$$

I.1.1.2. Susceptibilité magnétique de Van Vleck.

Dans le cas précédent nous avons considéré seulement l'espace vectoriel des fonctions d'ondes du multiplet fondamental (de dimensions $2J+1$), mais en fait l'opérateur moment magnétique $J_z H$ couple ces fonctions d'ondes à celles des niveaux excités. Dans pratiquement tous les cas, l'énergie de ce couplage est très inférieure à l'énergie entre multiplets ΔE et peut être considérée comme une perturbation. Dans ce cas il y a une susceptibilité paramagnétique supplémentaire dite de Van Vleck indépendante de la température si $KT \ll \Delta E$, décroissante avec la température si $KT > \Delta E$.

I.1.1.3. Diamagnétisme.

Le diamagnétisme est une propriété générale de la particule matérielle élémentaire. Un électron qui tourne autour du noyau est équivalent à un circuit électrique sans résistance. L'application à ce circuit d'un champ magnétique crée un courant induit qui tend à s'opposer à la variation de flux. A ce courant induit est associé un moment magnétique appelé moment diamagnétique. Il en résulte une susceptibilité diamagnétique égale à :

$$\chi = -\frac{1}{6} \frac{e}{mc^2} Z e N R^2$$

où N est le nombre total d'électrons, R la distance moyenne de la distribution de charges à l'axe du champ.

Donnons maintenant quelques valeurs de susceptibilités diamagnétiques de composés étudiés exprimées en uem/mole [1] [2] [3]

$$\text{Th}^{+4} = -23.10^{-6} \quad \text{U}^{+4} = -35.10^{-6} \quad \text{Pu}^{+4} = -31.10^{-6}$$

$$\text{U}^{+3} = -46.10^{-6} \quad \text{Pu}_{\text{estimé}}^{+3} = -35.10^{-6}$$

$$\text{O}^{--} = -12,6.10^{-6} \quad \text{S}^{--} = -40.10^{-6}$$

$$\text{N covalent} = -6.10^{-6} \quad \text{C covalent} = -6.10^{-6}.$$

I.1.2. Structures des niveaux.

I.1.2.1. Configurations électroniques fondamentales.

Dans les composés métalloïdiques d'uranium, la diffraction de neutrons montre que les moments magnétiques sont portés par les sites métalliques [4]. Les atomes libres d'actinides possèdent la configuration électronique du radon augmentée de n électrons répartis sur trois sous-couches incomplètes 7 s 6 d 5 f qui sont responsables du paramagnétisme. Dans les composés ioniques, l'uranium, le neptunium et le plutonium se trouvent sous des degrés d'oxydation possibles $x = 3, 4, 5, 6$. Il semble maintenant admis que la configuration électronique de "l'ion M^{+x} " correspondant est $(R_n) 5f^{N'}$ avec $N' = n - x$. Dans les composés ioniques d'actinides étudiés, oxydes et sulfures, "l'ion métallique" se trouve toujours avec la "valence" trois ou quatre. Dans les composés métallo-covalents d'actinides étudiés, essentiellement des carbures et des nitrures, l'existence de moments magnétiques localisés sur les sites métalliques semble liée au caractère partiellement ionique de ces composés. Examinons alors la structure de niveaux de ces particules M^{+3} et M^{+4} . Nous donnons ci-dessous le tableau des configurations fondamentales des atomes libres et des "ions libres" correspondants M^{+3} et M^{+4} .

Th (Rn) 6 d ² 7 s ²	Z = 90	n = 4	Th ⁺⁴ (Rn)
U (Rn) 6 d ¹ 7 s ² 5 f ³	92	6	U ⁺³ (Rn) 5 f ³ U ⁺⁴ (Rn) 5 f ²
Np (Rn) 6 d ¹ 7 s ² 5 f ⁴	93	7	Np ⁺³ (Rn) 5 f ⁴ Np ⁺⁴ (Rn) 5 f ³
Pu (Rn) 7 s ² 5 f ⁶	94	8	Pu ⁺³ (Rn) 5 f ⁵ Pu ⁺⁴ (Rn) 5 f ⁴ .

L'énergie sous forme calorifique ou magnétique apportée au système dans nos expériences est de l'ordre de 1/10 eV. Elle est très inférieure à la différence d'énergie entre configurations excitées et cette configuration fondamentale, qui est de l'ordre de 10 eV. Dans ces conditions l'effet principal d'interactions entre configurations est de diminuer les écarts entre niveaux issus d'une configuration sans en changer la distribution. Ceci est vérifié par les expériences spectroscopiques : l'accord est bon entre les niveaux déterminés expérimentalement et les niveaux calculés à partir d'une configuration 5 f^N avec des paramètres ajustés expérimentalement comme nous le verrons dans la suite de ce chapitre.

I.1.2.2. Calcul des fonctions d'ondes de la configuration fondamentale par la méthode de Hartree Fock.

Soit un atome à N électrons avec une charge nucléaire Ze, l'Hamiltonien correspondant non relativiste s'écrit :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}}$$

en supposant que la masse du noyau est infinie. Le premier terme représente l'énergie cinétique de tous les électrons, le deuxième l'interaction noyau-électron, le troisième l'interaction électron-électron. La résolution exacte de l'équation de Schrödinger est impossible. L'approximation la plus courante pour résoudre une telle équation est d'individualiser les électrons et de considérer qu'ils se meuvent dans un potentiel de champ central à symétrie sphérique, moyenne dans le temps des potentiels du noyau et des autres électrons. Soit U (r_i) ce potentiel, l'Hamiltonien

de champ central s'écrit :

$$H_{cc} = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U(r_i) \right]$$

$U(r_i)$ ne dépend que de r , distance de l'électron au noyau, et néglige les corrélations entre les mouvements de deux électrons associés à leur répulsion coulombienne instantanée. La différence

$$H - H_{cc} = V = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{Ze^2}{r_i} - U(r_i) \right] + \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}}$$

se traite alors comme un Hamiltonien perturbateur. La solution de l'équation de Schrödinger $H_{cc} \psi_{a_i} = E_{cc} \psi_{a_i}$, où ψ_{a_i} est la fonction d'ondes monoélectronique, donne une collection de solutions ψ , $U(r_i)$ est choisi en première approximation le même pour tous les électrons. Les solutions sont déterminées par les nombres quantiques n, l, m, m_s , les énergies $E_{n,l}$ des niveaux correspondants ne dépendent que de n et de l et dans ces conditions les fonctions d'ondes ψ se mettent sous la forme :

$$\psi_{n,l,m,m_s}(r) = \frac{1}{r} R_{nl}(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi) \delta(m_s)$$

où - $R(r)$ est la partie radiale qui dépend de la forme de $U(r)$ et est donnée par une pseudoéquation de Schrödinger à une dimension

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + U(r) \right] R_{n,l}(r) = E_{n,l} R_{n,l}(r).$$

- $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ est une harmonique sphérique exactement connue.
- $\delta(m_s)$ est une fonction de spin.

Jusqu'à présent nous avons individualisé les électrons, en réalité ils sont indiscernables, ils doivent satisfaire au principe de Pauli, ce qui revient à rendre la fonction d'ondes à N électrons antisymétrique et normalisée, soit le déterminant de Slater :

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{p=1}^N (-1)^p \psi_1(1) \psi_2(2) \dots \psi_N(N)$$

P est un opérateur permutation avec une parité p définie. Chaque niveau d'énergie de H_{cc} définit une configuration caractérisée par une répartition d'électrons entre les orbitales (n,l). L'ensemble des configurations fournit une base pour traiter $V = H - H_{cc}$ en perturbation ainsi que le couplage spin-orbite.

I.1.2.3. Interactions électrostatiques à l'intérieur d'une configuration $(R_n) 5f^{N'}$.

Une telle configuration présente une grande dégénérescence $C_{14}^{N'}$ sauf si toutes les couches sont complètes $N = 0$ ou 14. Pour traiter le problème des interactions électrostatiques, il faut définir une base à l'intérieur de l'espace vectoriel des états de cette configuration dégénérée. Pour cela les vecteurs de base sont toujours choisis fonctions propres de L^2 , S^2 , J^2 et J_z , les opérateurs moments angulaires de la configuration $(R_n) 5f^{N'}$. $\vec{L}$, $\vec{S}$ et $\vec{J}$ étant définis par

$$\vec{L} = \sum_{i=1}^{N'} \vec{l}_i, \quad \vec{S} = \sum_{i=1}^{N'} \vec{s}_i, \quad \vec{J} = \vec{L} + \vec{S};$$

ces vecteurs propres sont caractérisés par les nombres quantiques correspondants L, S, J, M et par un nombre quantique $\mathcal{C}$ (indice de Racah). Ce sont des déterminants de Slater que nous écrirons symboliquement $|\mathcal{C}, S, L, J, J_z\rangle$. Nous définissons ainsi une base complète pour chaque configuration. Il faut maintenant voir comment une telle base est transformée par l'Hamiltonien V, c'est-à-dire calculer les éléments de matrice $\langle \mathcal{C}', S', L', J', M' | V | \mathcal{C}, S, L, J, M \rangle$.

Nous négligerons les interactions électrostatiques entre configurations

$$V = \left[\sum_{i=1}^N -\frac{Ze^2}{r_i} - U(r_i) \right] + \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}}$$

$\sum_{i=1}^N \left[-\frac{Ze^2}{r_i} - U(r_i) \right]$ est un terme purement radial : il donne un même déplacement d'énergie pour tous les niveaux appartenant à une configuration donnée. Si les interactions entre configurations sont négligées, ce terme n'intervient pas dans la séparation relative

des niveaux de la configuration considérée.

Le calcul montre que l'action de l'opérateur $\sum_{i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}}$ sur les niveaux d'une configuration $(R_n) 5f^{N'}$ est la même, à un déplacement d'énergie constant près de tous les niveaux, que l'action de l'opérateur $\sum_{i < j}^{N'} \frac{e^2}{r_{ij}}$ sur les niveaux de la configuration $5f^{N'}$. Nous ne ferons donc notre sommation que sur les électrons des couches incomplètes $5f^{N'}$.

L'interaction électrostatique se traduit donc par le calcul des éléments de matrice

$$\langle \mathcal{Z}', S', L', M' | \sum_{i < j}^{N'} \frac{e^2}{r_{ij}} | \mathcal{Z}, S, L, J, M \rangle$$

(matrice de dimensions $N' \times N'$).

$\frac{e^2}{r_{ij}}$ se décompose sous la forme :

$$\frac{e^2}{r_{ij}} = e^2 \sum_k \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_k(\cos \theta_{ij})$$

$r_{<}$ distance du noyau à l'électron le plus proche

$r_{>}$ distance du noyau à l'électron le plus éloigné

θ_{ij} angle entre ces deux rayons vecteurs

P_k polynôme de Legendre de degré k .

Puisque l'Hamiltonien électrostatique commute avec les opérateurs L^2 , S^2 , J^2 et J_z , les éléments de matrice sont diagonaux en L , S , J et M ; on montre qu'ils sont indépendants de J et M ; les nombres de Racah $\mathcal{Z}$ ne restent pas de bons nombres quantiques. La dégénérescence d'ordre $C_{14}^{N'}$ de la configuration fondamentale est partiellement levée par V , les niveaux d'énergie obtenus appelés termes de la configuration sont $(2L+1)(2S+1)$ fois dégénérés.

Le calcul des éléments de matrice E peut alors se faire par une méthode de Slater utilisant la décomposition des déterminants

$\langle \mathcal{C}, S, L, J, M |$ en fonctions d'ondes à un électron $\varphi_{n,l,m,m_s}(a_i)$ et en utilisant la séparation des φ et de $\frac{e^2}{r_{ij}}$ en parties radiale et orbitale ; le calcul peut se faire également par une méthode tensorielle de Racah. Nous obtenons alors une combinaison linéaire des intégrales radiales de Slater F^k ; dans une configuration $5f^{N'}$, les intégrales d'échange radiales et les intégrales directes coulombiennes radiales sont numériquement égales.

$$E = \sum_{k=0,2,4,6} f_k F^k(nf, nf)$$

où les f_k qui se calculent exactement sont les coefficients de la combinaison linéaire et représentent la partie angulaire de l'interaction V . Le terme $f_0 F^0$ correspond à une translation en énergie du centre de gravité de la configuration.

Remarquons que des configurations plus complexes (ex. : $5f^{N'-1} 6d^1$) se traitent de la même manière mais que les intégrales d'échange G_k ne sont pas les mêmes que les intégrales directes coulombiennes F_k .

1.1.2.4. Interactions spin-orbite.

Dans les éléments lourds nous ne pouvons plus négliger le couplage spin-orbite qui croît rapidement en fonction du numéro atomique. Il peut être décrit par un Hamiltonien de la forme :

$$H_{s-o} = \sum_{i=1}^{N'} \mathfrak{Z}(r_i) (\vec{s}_i \cdot \vec{l}_i) \quad \text{avec} \quad \mathfrak{Z}(r_i) = - \frac{h^2}{2m^2 c^2 r_i} \frac{dU(r_i)}{dr_i}$$

où $\vec{r}_i, \vec{s}_i, \vec{l}_i$ sont les coordonnées radiales, de spin et orbitales du $i^{\text{ème}}$ électron.

L'interaction spin-orbite diagonale en l ne couple entre elles que des configurations ayant le même nombre d'électrons par nombre quantique l , par contre elle n'est pas diagonale en n . Cependant, les configurations de n différents et de même l sont trop séparées en énergies pour qu'il y ait interaction par le couplage spin-orbite. L'opérateur H_{s-o} commute avec J, J_z mais pas avec L et S ; les éléments de matrice seront donc

diagonaux en J et J_z (ils sont indépendants de J_z) mais ils ne le seront pas avec L et S et l'interaction spin-orbite couplera des états $|L, S\rangle$ et $|L', S'\rangle$ tels que $L - L' = 0, \pm 1$ et $S - S' = 0, \pm 1$. H_{s-o} lève donc la dégénérescence des termes (L, S) : les niveaux obtenus appelés multiplets sont $(2J+1)$ fois dégénérés. Malgré tout si $H_{s-o} \ll V$, dans chaque multiplet, L et S restent d'assez bons nombres quantiques (couplage Russel Saunders). Par contre, dans le cas des actinides, H_{s-o} et V sont du même ordre de grandeur et la structure de niveaux de la configuration $5f^{N'}$ ne peut être obtenue qu'en calculant à priori les éléments de matrice de l'Hamiltonien perturbateur $V + H_{s-o}$ (les matrices de J différents se séparent).

Les éléments de matrice résultants s'expriment alors en fonctions linéaires des intégrales radiales de Slater F^k et de l'intégrale radiale de couplage spin-orbite

$$3_{n,l} = \int_0^\infty R_{n,l}^2 3(r) dr$$

Cette matrice diagonalisée a des vecteurs propres qui s'expriment en combinaisons linéaires des vecteurs de base S, L .

$$|\phi(\gamma, \mathcal{L}, \mathcal{Y}, J, M)\rangle = \sum_{\mathcal{L}, S, L} X(\gamma, \mathcal{L}, S, L, J) |\psi(\mathcal{L}, S, L, J, M)\rangle$$

γ repère les différents multiplets de même nombre quantique.

Les valeurs propres qui correspondent aux énergies de ψ dépendent linéairement des F_k et de $3_{n,l}$. $\mathcal{L}$ et $\mathcal{Y}$ caractérisent le couple L, S prédominant.

Nilson et Koster ont donné les éléments de matrice du couplage interaction électrostatique et du couplage spin-orbite pour toutes les configurations $f^{N'}$ [5].

I.1.2.5. Calcul effectif des niveaux d'énergie pour la configuration $5f^{N'}$.

Il faut donc déterminer numériquement les intégrales radiales de Slater et de couplage spin-orbite. Le calcul de ces paramètres à partir des fonctions d'ondes d'Hartree $\psi(r)$ ne donne pas de bons résultats car il néglige les interactions entre configurations. Une meilleure méthode

consiste à ajuster ces paramètres à partir des données spectrales. Pour cela, il faut déjà connaître leur ordre de grandeur et avoir identifié quelques niveaux. Le niveau fondamental de la configuration est donné par la règle de Hund et les rapports $\frac{F_4}{F_2}$, $\frac{F_6}{F_2}$, très proches des valeurs calculées pour la couche $5f^{N'}$ d'un atome hydrogénoïde ($\frac{F_4}{F_2} = 0,142$ et $\frac{F_6}{F_2} = 0,0161$) [6]. $\mathfrak{Z}_{n,1}$ peut être évalué facilement par les écarts entre niveaux dans les configurations à un électron qui sont égaux à $\frac{1}{2}(2l+1)\mathfrak{Z}_{l,n}$.

Donnons quelques valeurs de ces intégrales pour des configurations $f^{N'}$ [7][8][9].

	$\mathfrak{Z}_{cm}^{-1}$	F_2	
Sm^{+3}	1200	370	$4f^5$
U^{+4}	1870	206	$5f^2$
U^{+3}	1666	196	$5f^3$
Np^{+4}	2193	224	$5f^3$
Np^{+3}	2070	225	$5f^4$
Pu^{+4}	2430	243	$5f^4$
Pu^{+3}	2320	232	$5f^5$

Remarquons que le couplage spin-orbite croît avec le numéro atomique et qu'il est beaucoup plus fort dans les actinides que dans les terres rares ($\mathfrak{Z}_{5f^{N'}} \sim 2 \mathfrak{Z}_{4f^{N'}}$), alors que les intégrales de Slater sont plus fortes dans les lanthanides car le rayon des couches $4f$ est plus petit que celui des couches $5f$. ($F_2 5f^{N'} \sim 2/3 F_2 4f^{N'}$). Le couplage Russel Saunders sera donc moins bien suivi dans les actinides ($\sim 60\%$) que dans les lanthanides ($\sim 90\%$). Il le sera d'autant moins que le nombre d'électrons f se rapproche du milieu de la couche car les niveaux sont plus serrés et le couplage spin-orbite croît plus vite avec Z que les interactions électrostatiques.

Rappelons que nous avons tenu compte en grande partie des interactions entre configurations dont l'effet, si leurs centres de gravité sont assez éloignés, est de modifier simplement les valeurs de F_2 , F_4 , F_6 . Mais nous avons négligé de faibles effets magnétiques dûs aux couplages spin-spin, spin - autre orbite. Notons cependant que ces effets ne lèvent pas la dégénérescence d'ordre $2J + 1$ mais déplacent légèrement les niveaux les uns par rapport aux autres. De toute façon, dans le calcul des susceptibilités des ions libres, ces corrections sont en grande partie incluses car la multiplicité $2J + 1$ des niveaux, les facteurs de Landé et les intervalles entre niveaux sont déterminés expérimentalement.

I.1.2.6. Tableau des fonctions d'ondes, des facteurs de Landé et des énergies pour quelques configurations $5f^{N'}$.

Ce tableau résume le calcul d'autres auteurs [10] [8] [11].

Ions	J	Fonctions d'ondes	g	$(E_{J+1} - E_J) \text{ cm}^{-1}$
U^{+4}	4	$0,942 ^3H_4\rangle + 0,100 ^3F_4\rangle + 0,336 ^1G_4\rangle$	0,837	?
U^{+3}	9/2	$0,9128 ^4I\rangle - 0,3702 ^2H_{21}\rangle + 0,1214 ^2H_{11}\rangle$	0,758	4560
Np^{+4}	9/2	$ ^4I_{9/2}\rangle$ pourcentage non connu	0,766	?
Np^{+3}	4	$0,8970 ^5I\rangle - 0,3045 ^3H_{30}\rangle + 0,1970 ^3H_{21}\rangle$ $+ 0,1918 ^3H_{11}\rangle$	0,638	4000
Pu^{+4}	4	$ ^5I_4\rangle$ pourcentage non connu	0,600 (R.S)	
Pu^{+3}	5/2	$- 0,8014 ^6H\rangle - 0,1063 ^4G_{21}\rangle + 0,3707 ^4G\rangle$ $+ 0,3237 ^4G_{20}\rangle + 0,1077 ^2F_{31}\rangle + 0,1023 ^2F_{31}\rangle$ $+ 0,1018 ^2F_{21}\rangle + 0,14661 ^4F_{21}\rangle$	0,416	4702
	7/2	$- 0,8899 ^6H\rangle + 0,3061 ^4G_{30}\rangle + 0,2534 ^4G_{20}\rangle$ $- 0,1069 ^6F\rangle + 0,1078 ^4F_{21}\rangle$	0,862	4206
	9/2	$- 0,9118 ^6H\rangle + 0,2316 ^4G_{30}\rangle + 0,1854 ^4G_{20}\rangle$ $- 0,1614 ^4I_{30}\rangle - 0,1379 ^4H_{30}\rangle$	1,067	921

I.1.3. Calcul des susceptibilités des ions libres.

La connaissance des facteurs de Landé et de la multiplicité de chaque multiplet permet de calculer la valeur du moment magnétique $\mu_{J,\gamma} = g_{J,\gamma} \sqrt{J(J+1)}$. La susceptibilité paramagnétique résultante dans le cas où $\beta H \ll \Delta E$ entre multiplets est donnée par la formule de Van Vleck [3].

$$\chi = \sum_{J,\gamma} (\chi_{cw}^{J,\gamma} + \chi_{vv}^{J,\gamma}) P_{J,\gamma}.$$

- $P_{J,\gamma}$ est la population du multiplet (J,γ) en l'absence de champ magnétique

$$P_{J,\gamma} = \frac{(2J+1) e^{-\frac{E_{J,\gamma}}{KT}}}{\sum_{J,\gamma} (2J+1) e^{-E_{J,\gamma} / KT}}$$

- χ_{cw} est le terme de Curie Weiss :

$$\chi_{cw}^{J,\gamma} = \frac{N g^2 \beta^2 J(J+1)}{3 KT}$$

β : magnéton de Bohr

K : constante de Boltzman

N : nombre d'Avogadro

- χ_{vv} est le terme de Van Vleck

$$\chi_{vv}^{J,\gamma} = N\beta^2 \sum_{L,S,\gamma',\gamma} \left[\frac{X(\gamma, \mathcal{L}, S, L, J) X(\gamma', \mathcal{L}, S, L, J+1) F^{L,S}_{(J+1)}}{6(2J+1) [(E_{\gamma', J+1}) - (E_{\gamma, J})]} - \frac{X(\gamma, \mathcal{L}, S, L, J) X(\gamma', \mathcal{L}, S, L, J+1) F^{L,S}_{(J)}}{6(2J+1) [(E_{\gamma, J}) - (E_{\gamma', J+1})]} \right]$$

avec $F(J) = \left[\frac{1}{J} (S+L+1)^2 - J^2 \right] \left[J^2 - (S-L)^2 \right]$

Pour calculer ce terme de Van Vleck il faut donc connaître la différence d'énergie entre le multiplet (J,γ) et le multiplet $(J+1,\gamma')$.

Nous allons donner un tableau de susceptibilités paramagnétiques calculées à partir du tableau précédent.

- Susceptibilités paramagnétiques de Curie Weiss dues au multiplet fondamental :

$$U^{+4} \quad J = 4 \quad \mu = 3,74 \beta \quad \chi = \frac{1\,750\,000}{T} 10^{-6} \text{ uem/ion gramme}$$

$$U^{+3} \quad J = 9/2 \quad \mu = 3,77 \beta \quad \chi = \frac{1\,780\,000}{T} 10^{-6} \text{ uem/ion gramme}$$

$$Np^{+4} \quad J = 9/2 \quad \mu = 3,82 \beta \quad \chi = \frac{1\,830\,000}{T} 10^{-6} \text{ uem/ion gramme}$$

$$Np^{+3} \quad J = 4 \quad \mu = 2,83 \beta \quad \chi = \frac{1\,000\,000}{T} 10^{-6} \text{ uem/ion gramme}$$

$$Pu^{+4} \quad J = 4 \quad \mu = 2,68 \beta \quad \chi = \frac{896\,000}{T} 10^{-6} \text{ uem/ion gramme}$$

$$Pu^{+3} \quad J = 5/2 \quad \mu = 1,23 \beta \quad \chi = \frac{189\,000}{T} 10^{-6} \text{ uem/ion gramme}$$

$$(\text{1er niveau excité}) \quad J = 7/2 \quad \mu = 3,41 \beta \quad \chi = \frac{1\,460\,000}{T} 10^{-6} \text{ uem/ion gramme}$$

- Susceptibilités paramagnétiques de Van Vleck de ces mêmes multiplets :

$$U^{+4} \quad J = 4 \quad \chi_{vv} : \text{pas calculée}$$

$$U^{+3} \quad J = 9/2 \quad \chi_{vv} = 73,6 \cdot 10^{-6} \text{ uem/ion gramme}$$

$$Np^{+4} \quad J = 9/2 \quad \chi_{vv} : \text{pas calculée}$$

$$Np^{+3} \quad J = 4 \quad \chi_{vv} = 122 \cdot 10^{-6} \text{ uem/ion gramme}$$

$$Pu^{+4} \quad J = 4 \quad \chi_{vv} : \text{pas calculée}$$

$$Pu^{+3} \quad J = 5/2 \quad \chi_{vv} = 187 \cdot 10^{-6} \text{ uem/ion gramme}$$

$$J = 7/2 \quad \chi_{vv} = 119 \cdot 10^{-6} \text{ uem/ion gramme.}$$

Les χ_{vv} de U^{+4} , Np^{+4} , Pu^{+4} n'ont pas été calculées par manque d'information sur les énergies des multiplets ; quant à celles de U^{+3} , Np^{+3} , elles ont été calculées dans l'approximation de Russel Saunders et ne sont donc que des valeurs approchées.

Pour Pu^{+3} la susceptibilité paramagnétique se calcule entre 0°K et 1200°K avec une très bonne précision par la formule :

$$10^6 \chi = \left(187 + \frac{189\,000}{T}\right) \frac{3}{3 + 4 e^{-\frac{4702}{T}}} + \left(119 + \frac{1,463}{T} 10^{+6}\right) \frac{4 e^{-\frac{4702}{T}}}{3 + 4 e^{-\frac{4702}{T}}}$$

Pour les autres ions, les multiplets étant plus séparés, la susceptibilité magnétique réelle de l'ion n'est pas très éloignée de celle donnée par le niveau fondamental.

I.2. Le champ cristallin.

I.2.1. Définition.

Nous venons d'analyser les interactions majeures noyau-électron et électron-électron qui déterminent la structure des niveaux d'un ion libre dans un gaz d'ions. Examinons maintenant le cas où l'ion n'est pas libre mais engagé dans une structure cristalline. Un électron 5 f est soumis aux potentiels de l'ion que nous venons de décrire et à un potentiel supplémentaire dû aux charges portées par les autres ions environnants.

L'Hamiltonien correspondant s'écrit alors :

$$H_{\text{total}} = H_{\text{ion libre}} + V_{\text{cristal}}.$$

Dans le cas d'un solide ionique, les électrons sont localisés sur des orbitales ioniques. Généralement ce potentiel V_{cristal} est faible devant l'énergie entre configurations et pourra être traité comme une perturbation sur les niveaux de l'ion libre de même ionicité. Remarquons tout de suite que ce potentiel V_{cristal} n'a pas la symétrie sphérique, mais la symétrie du cristal. Il s'en suivra donc une levée de dégénérescence des multiplets qui modifiera les propriétés physiques de l'ion.

La théorie "du champ cristallin" décrit ce potentiel comme un potentiel de densités de charges électrostatiques, moyenne dans le temps des charges instantanées des électrons et noyaux des voisins, l'ensemble ayant la symétrie du cristal. Elle néglige toutes les inter-

actions d'échange entre ions voisins, causes de phénomènes collectifs tels que l'ordre magnétique. Elle est valable pour des solides ayant un fort caractère ionique et en particulier pour l'étude d'ions magnétiques dilués dans des matrices inertes. Dans de nombreux composés ioniques de métaux de transition et de terres rares, et même dans des composés métallo-ioniques de terres rares tels que les phosphures et nitrures pour lesquels les électrons 4 f sont localisés sur des orbitales ioniques, la théorie du "champ cristallin" permet d'expliquer la valeur des moments paramagnétiques pour des températures supérieures à la température d'ordre magnétique.

I.2.2. Effets du champ cristallin sur les niveaux d'énergie d'un ion libre.

La levée de dégénérescence des multiplets de l'ion libre peut être connue qualitativement à partir de la connaissance de la symétrie du cristal. Les symétries qui laissent invariant un Hamiltonien H forment un groupe. Les fonctions d'ondes, fonctions propres de l'équation de Schrödinger $H\Psi = E\Psi$ forment un espace vectoriel et celles correspondant à la même énergie dégénérée n fois forment une base pour une représentation irréductible de ce groupe. Pour un ion libre, les symétries du groupe R_3 qui laissent H invariant sont toutes les rotations autour d'un axe quelconque passant par le centre de l'ion libre. Chaque multiplet J est $2J+1$ fois dégénéré et les $2J+1$ fonctions d'ondes correspondantes forment une base pour une représentation irréductible de ce groupe. Pour un ion engagé dans une structure cristalline, les symétries qui laissent $H + V$ invariant forment un sous-groupe du groupe précédent. Les représentations irréductibles du groupe sont encore des représentations du sous-groupe mais ne sont pas en général irréductibles ; cependant elles peuvent se réduire en fonction des représentations irréductibles du sous-groupe de dimensions inférieures, ce qui se traduit par une levée de dégénérescence. Le problème est donc de savoir combien de fois une représentation irréductible Γ du sous-groupe intervient dans la réduction de la représentation réductible J du groupe. La technique de résolution de ce

problème est exposée par Bethe [12] et a été appliquée par Runciman [13] au problème général de la décomposition des multiplets J dans les 32 groupes de symétrie. Il a en particulier montré que les sous-groupes ponctuels peuvent toujours se classer sous quatre rubriques : cubique, hexagonal, tétragonal, symétries inférieures et il a donné la décomposition systématique des multiplets de J entier ou demi-entier.

Rappelons aussi le théorème de Kramers qui dit que pour un nombre impair d'électrons, tous les niveaux sont toujours dégénérés deux ou quatre fois [14].

La théorie des groupes nous permet donc de connaître la décomposition des multiplets à partir de la symétrie du cristal mais elle ne nous fournit aucun renseignement sur les positions relatives de ces niveaux.

I.2.3. Décomposition d'un multiplet isolé J d'une configuration $f^{N'}$ par un "champ cristallin" à symétrie cubique.

L'Hamiltonien décrivant le potentiel cristallin se développe en série de polynômes de Legendre car il obéit à l'équation de Laplace $\nabla^2 V_i = 0$. Les polynômes se décomposent en harmoniques sphériques :

$$V_i = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{-1} r^l A_m^l Y_l^m(\theta, \varphi)$$

r , θ et φ étant les coordonnées sphériques et Y_m^l les harmoniques sphériques.

Nous supposons que le champ cristallin ne couple pas deux configurations différentes. Nous allons calculer les éléments de matrice $\langle \Psi | V | \Psi' \rangle$ où Ψ et Ψ' sont deux fonctions d'ondes de base de la configuration. Cet élément de matrice peut se décomposer en somme et produit d'éléments de matrices à un électron ; ce qui revient à calculer l'intégrale du produit de trois harmoniques sphériques en θ et φ . Le problème est donc limité au calcul des termes de V donnant des éléments de matrice non nuls donc pour $l \leq 6$ (dans une configuration f). D'autre part la symétrie du potentiel par rapport à l'origine entraîne que les coefficients

A_m^l sont nuls pour l impair. Dans le cas d'une symétrie cubique, $l = 2$ donne des éléments de matrice nuls et A_m^4 et A_m^6 ne dépendent pas de m . $l = 0$ correspond à un déplacement en énergie de l'ensemble de la configuration.

A l'intérieur d'une configuration $5f^{N'}$, le potentiel cubique efficace se développe sous la forme :

$$V_i = \sum_{m=-4}^{+4} \langle r_i^4 \rangle A \langle 4 \rangle Y_n^m(\theta, \varphi)_i + \sum_{m=-6}^{+6} \langle r_i^6 \rangle A \langle 6 \rangle Y_6^m(\theta, \varphi)_i$$

où l'intégration radiale a déjà été faite sur les parties radiales identiques pour tous les niveaux de la configuration.

$\langle r_i^m \rangle$ est la valeur moyenne de r^m pour la couche $5f$ considérée :

$$\langle r^m \rangle = \int R_{(n,l)}^2(r) r^m dr$$

$A \langle 4 \rangle$ et $A \langle 6 \rangle$ sont des paramètres qui dépendent en particulier de la coordonnée de l'ion et de la géométrie du cristal.

Stevens [15] a trouvé un opérateur équivalent qui donne les mêmes éléments de matrice que ce potentiel à l'intérieur d'un multiplet J .

$$V = B_4 (O_4^0 + 5 O_4^4) + B_6 (O_6^0 - 21 O_6^4).$$

les opérateurs O sont des combinaisons des opérateurs angulaires J, J_z, J_+, J_- .

B_4 et B_6 sont plus difficiles à exprimer car ils dépendent du rayon de la couche f qui est mal connu et sont très sensibles à la position de l'ion.

En réalité, ce sont des paramètres ajustables :

$$B_4 = \langle r^4 \rangle A \langle 4 \rangle \beta \quad \text{et} \quad B_6 = \langle r^6 \rangle A \langle 6 \rangle \gamma$$

où β et γ sont des multiplicateurs numériques de Stevens.

Pour un multiplet J , les $(2J+1)(2J+1)$ éléments de matrice de l'Hamiltonien V contiennent tous des facteurs communs $F(4)$ et $F(6)$, ce qui permet d'écrire :

$$V = B_4 F(4) \frac{O_4}{F(4)} + B_6 F(6) \frac{O_6}{F(6)}$$

Posons $B_4 F(4) = Wx$ et $B_6 F(6) = W(1-x)$ avec $-1 < x < 1$ de façon à obtenir la combinaison linéaire la plus générale des termes du 4e et du 6e ordre du "champ cristallin".

$$V = W \left[x \frac{O_4}{F(4)} + (1-x) \frac{O_6}{F(6)} \right]$$

Cette matrice a été diagonalisée par Lea Leask et Wolf [16] pour des valeurs de J variant de 2 à 8 par nombres demi-entiers pour des valeurs $x = 0, \pm 0,2, \pm 0,4, \pm 0,6, \pm 0,8, \pm 1$. Remarquons tout de suite que :

- lorsque Γ_i intervient une seule fois dans la décomposition de J, les vecteurs associés à la représentation irréductible Γ_i sont des vecteurs propres à la fois des termes de degré 4 et de degré 6. Leur forme explicite est indépendante de x et la valeur propre correspondante est une fonction linéaire de x.
- lorsque Γ_i intervient plusieurs fois dans la représentation de J, la valeur propre correspondante n'est plus une fonction linéaire de x et l'écriture de la fonction propre dépend de x.

Lea Leask et Wolf [16] ont donné un tableau complet de la décomposition des niveaux J de la configuration $f^{N'}$ avec les valeurs de F(4) et F(6), des valeurs propres et vecteurs propres pour $x = \pm 1, 0$ dans le cas où Γ_i n'intervient qu'une seule fois, pour chaque valeur de x pour le cas où Γ_i intervient plusieurs fois. Ces vecteurs propres sont exprimés en fonctions linéaires des fonctions $|J, J_z\rangle$ avec z pris comme axe quaternaire. Mais remarquons que cette décomposition est indépendante de l'orientation de z sauf pour les quadruplets Γ_8 issus des multiplets J demi-entiers.

I.2.4. Limite de validité d'un tel modèle "de champ cristallin".

Notons tout de suite qu'une hypothèse de départ est que le champ cristallin ne mélange pas les configurations ce qui est en général vérifié mais pourra malgré tout déplacer le centre de gravité des multiplets J, ce que nous avons négligé.

Si nous continuons à négliger les interactions entre configurations, spin-spin et spin - autre orbite, l'Hamiltonien décrivant l'état d'un électron f d'un ion placé dans un cristal s'écrit :

$$H = H_{\text{Hartree Fock}} + H_{\text{électron-électron}} + H_{\text{spin-orbite}} + H_{\text{cristal}}.$$

Il nous faut maintenant comparer la force relative de ces trois couplages en comparant les intervalles entre niveaux.

Couplage spin-orbite Répulsion coulombienne Champ cristallin

Métaux de transition (couche 3 d)	qq 10^{+2} cm^{-1}	15 000 à 20 000 cm^{-1}	3 000 à 10 000 cm^{-1}
Terres rares	1 000 à 3 000 cm^{-1}	10 000 cm^{-1}	qq 100 cm^{-1}
Actinides	2 000 à 5 000 cm^{-1}	5000 à 7 000 cm^{-1}	10^3 cm^{-1}

Dans les métaux de transition, le couplage spin-orbite est faible devant le champ cristallin et sera traité en perturbation à partir des fonctions de base déduites du champ cristallin. Remarquons que le moment ne sera jamais totalement bloqué et qu'il restera toujours un moment de spin.

Dans les lanthanides, J reste un bon nombre quantique car le "champ cristallin" est faible devant les divers couplages internes à l'ion libre ; celui-ci pourra donc se traiter en perturbation à partir des fonctions Russel Saunders.

Dans les actinides, le couplage Russel Saunders est très mal suivi, le potentiel cristallin est fort et les niveaux de l'ion libre pourront être assez fortement mélangés et J lui-même ne restera pas un bon nombre quantique. Cependant "le champ cristallin" restera un bon modèle pour décrire les premiers niveaux. Il permet en particulier d'expliquer l'absence de magnétisme par blocage total du moment angulaire total. Dans les actinides, la plupart des études effectuées l'ont été pour des configurations $5f^2 (U^{+4})$ avec un environnement varié). Rappelons que la distance entre le niveau fondamental de l'ion libre et son premier niveau excité est de l'ordre de $4\,000 \text{ cm}^{-1}$ [17] . En présence du champ

cristallin de UCl_4 (quadratique centré) solide très ionique, le niveau fondamental $J = 4$ se décompose en sept niveaux s'étalant sur 1500 cm^{-1} [17]. Dans l'étude du complexe UCl_6^{2-} , l'ion U^{+4} a un environnement octaédrique et le niveau fondamental est un singulet [18] non magnétique. Par des mesures de susceptibilités magnétiques, Candela et Hutchinson [19] ont estimé la position du niveau Γ_4 issu du même multiplet $J = 4$, à 1097 cm^{-1} en bon accord avec les résultats spectroscopiques de Satten [20] qui le positionne à 859 cm^{-1} . L'élargissement total du multiplet fondamental $J = 4$ en présence du champ cristallin est estimé à 2300 cm^{-1} .

Dans UO_2 , la largeur de décomposition du multiplet a été estimée par Rahman et Runciman [21] à 5700 cm^{-1} ce qui est plus grand que l'intervalle entre les deux premiers niveaux de l'ion libre. Le champ cristallin ne peut donc guère être, dans ce cas, traité en perturbation sur les niveaux de l'ion libre. Malgré tout, ils ont constaté que le niveau fondamental Γ_5 de l'ion cristallin contenait 77 % du niveau $^3\text{H}_4$ fondamental Russel Saunders mais 90 % du multiplet fondamental $J = 4$ de U^{+4} libre. Dans ce cas particulier, le calcul en perturbation conserve encore un sens mais devient de plus en plus mauvais pour les niveaux excités.

Ces grandes valeurs d'énergies entre niveaux, résultats de la décomposition de J par le champ cristallin, sont très supérieures à celles obtenues par le calcul en remplaçant les anions par des charges ponctuelles. Cela est probablement dû à des effets de covalence auxquels participent les électrons 5 f.

I.2.5. Calcul des moments magnétiques portés par les niveaux Γ dans l'approximation du "champ cristallin" pour une configuration $5f^N$.

La décomposition des niveaux, les fonctions d'ondes, leurs valeurs propres données par Lea Leask et Wolf [16] et la dégénérescence des niveaux nous permettent de faire un calcul approché des moments magnétiques portés par les niveaux Γ . Un calcul plus détaillé demande la connaissance des g_J expérimentaux lorsque le couplage Russel Saunders est mal suivi.

- Un niveau non dégénéré a un moment nul $r_1 = r_2 = 0$.
- r_3 donne un moment nul pour une raison de symétrie des fonctions d'ondes, il n'est pas déplacé par effet Zeeman.
- r_4 et r_5 par effet Zeeman se décomposent comme un niveau $S = 1$. Le facteur de Landé de la décomposition est isotrope et sa valeur peut être calculée dans le cas d'un champ parallèle à O_z .
- Il en est de même pour r_6 et r_7 .
- Pour r_8 le problème est plus complexe car le facteur de Landé n'est plus isotrope. Il peut être calculé par la méthode de Blea-ney [22] qui décrit l'Hamiltonien Zeeman comme un Hamiltonien à deux paramètres.

Exemple de calcul du moment de r_7 pour $J = 5/2$ dans Pu^{+3} avec $g = 0,416$.

r_7 est un doublet :

$$\psi_1 = 0,4083 \mid \pm 5/2 \rangle - 0,9129 \mid \pm 3/2 \rangle$$

$$\psi_2 = 0,4083 \mid - 5/2 \rangle - 0,9129 \mid + 3/2 \rangle$$

L'effet Zeeman est une perturbation, nous allons donc calculer l'écart entre niveaux :

$$E_1 = E_{r_7} + \langle \psi_1 \mid \beta g_J H J_z \mid \psi_1 \rangle$$

$$E_2 = E_{r_7} + \langle \psi_2 \mid \beta g_J H J_z \mid \psi_2 \rangle$$

L'écart entre niveaux est donc :

$$2 \langle \psi_1 \mid \beta J_z g_J H \mid \psi_1 \rangle = 2 \times 0,83 \times 0,416$$

Il s'agit d'un doublet, nous pouvons calculer son moment magnétique comme celui de $S = 1/2$ avec $g = 1,66 \times 0,416$ au lieu de 2 :

$$\mu = 2 \times 0,83 \times 0,416 \sqrt{S(S+1)}$$

$$\mu = 0,60 \beta$$

De la même façon nous calculerions les moments portés par r_4, r_5, r_6 . Dans le cas particulier de r_8 , l'Hamiltonien de spin donné

par Bleaney s'écrit :

$$\mathcal{H} = g \beta (H_x S_x + H_y S_y + H_z S_z) + f \beta (H_x S_x^3 + H_y S_y^3 + H_z S_z^3)$$

Pour des températures telles que $KT \gg \beta H$, dans le cas de polycristaux ou de poudres, nous pouvons calculer un moment moyen qui est l'intégration sur toutes les directions du moment du niveau r_8 . Nous avons appliqué la méthode de Bleaney pour ce calcul. r_8 est un quadruplet qui se comporte comme un niveau $S = 3/2$. Les paramètres f et g peuvent se calculer à partir des tables données par Lea Leask et Wolf [16].

Nous allons donner un tableau de quelques moments de niveaux r calculés pour des ions Pu^{+4} , Pu^{+3} , U^{+4} , U^{+3} , Np^{+4} , Np^{+3} .

Ions	J	g_J	Niveaux	$p \beta$
			r_1	0
			r_2	0
			r_3	0
U^{+4}	4	0,837 exp	r_4	0,59
U^{+4}	4	0,837 exp	r_5	2,93
U^{+3}	9/2	0,756 exp	r_6	2,41
U^{+3}	9/2	0,756 exp	r_8	2,50 à 3,41
Np^{+4}	9/2	0,766 exp	r_6	2,44
Np^{+4}	9/2	0,766 exp	r_8	2,53 à 3,45
Np^{+3}	4	0,638 exp	r_4	0,45
Np^{+3}	4	0,638 exp	r_5	2,23
Pu^{+4}	4	3/5 R.S	r_4	0,42
Pu^{+4}	4	3/5 R.S	r_5	2,10
Pu^{+3}	7/2	0,416 exp	r_6	1,75
Pu^{+3}	5/2	0,416 exp	r_7	0,60
Pu^{+3}	5/2	0,416 exp	r_8	1,02

I.3. Limite d'application de ces théories aux composés métalliques.

Certains des composés que nous avons étudiés, carbures, nitrures et certains sulfures, présentent une conductibilité électrique du type métallique. Il existe dans ces composés des électrons de "valence" non liés. Dans ces conditions la description du magnétisme ne peut se faire simplement par un modèle d'ions libres perturbés par le "champ cristallin". En première approximation les états de ces électrons de "valence" non liés sont décrits par la théorie des bandes qui applique la méthode de Hartree à un potentiel périodique qui a la périodicité du réseau ; les fonctions d'ondes sont des fonctions de Bloch, les valeurs propres forment un quasi continuum à l'intérieur d'une bande d'énergie permise. Le principe de Pauli s'applique à ce quasi continuum, c'est-à-dire que deux électrons de même spin ne peuvent pas occuper le même état. Au zéro absolu tous les états d'énergie inférieure à E_f , niveau de Fermi, sont occupés, ceux d'énergie supérieure sont vides. A des températures supérieures à zéro la distribution, qui est une distribution de Fermi Dirac, se déforme autour du niveau de Fermi ($\Delta E \sim kT$).

L'Hamiltonien correspondant à l'application d'un champ magnétique est le même que celui décrit précédemment ; la bande d'énergie de ces électrons donne naissance à un diamagnétisme et à un paramagnétisme.

I.3.1. Diamagnétisme de bande.

Ce diamagnétisme est appelé diamagnétisme de Landau. Il est donné par la formule

$$\chi_L = \frac{m^2}{m^{*2}} \frac{2}{3} n(E_f) \beta^2$$

- $n(E_f)$: densité d'états au niveau de Fermi par direction de spin.
- m^* : masse effective de l'électron.
- β : magnéton de Bohr.

Ce diamagnétisme est indépendant de la température, il est du même ordre de grandeur que celui des ions libres.

I.3.2. Le paramagnétisme de Pauli.

Le paramagnétisme de Pauli associé à un effet Zeeman du 1er ordre vaut : $\chi_p = 2 N \beta^2 n(E_f)$.

Il est indépendant de la température contrairement à celui qui correspond au même effet Zeeman sur une structure de niveaux. Ceci est la conséquence de deux effets opposés qui se compensent au 1er ordre.

- le nombre d'électrons de spins contraires au champ et qui peuvent se retourner pour s'aligner parallèlement au champ augmente proportionnellement avec la température conformément à la loi de Fermi-Dirac.

- la susceptibilité magnétique est inversement proportionnelle à la température.

Remarquons aussi que le paramagnétisme de Pauli est un paramagnétisme de spin et que le moment orbital est totalement bloqué par le champ cristallin.

Ordre de grandeur :

$10 \cdot 10^{-6}$ uem/mole pour les métaux nobles

$100 \cdot 10^{-6}$ uem/mole pour les métaux de transition non magnétiques.

Rappelons qu'il existe un paramagnétisme de Van Vleck qui correspond à la modification des fonctions de Bloch des états occupés par le couplage avec les états non peuplés exprimé par l'opérateur moment orbital L_z . Ce paramagnétisme peut être de l'ordre de grandeur du paramagnétisme de Pauli.

I.3.2.1. Cas des bandes étroites.

Dans les métaux de transition, la bande d, dont les fonctions de Bloch sont constituées à partir des orbitales d de "valence" est étroite (~ 5 eV) et la densité d'états peut présenter de fortes variations pour des énergies de l'ordre de kT. Dans ces conditions le paramagnétisme peut varier avec la température. Au 2e ordre, il varie suivant l'expression :

$$\chi = \chi_p \left[1 + \frac{\pi^2}{6} (KT)^2 \left\{ \frac{d^2 n}{n d E_f^2} - \left(\frac{d n}{n d E_f} \right)^2 \right\} \right]$$

1er ordre

n : densité d'états au niveau de Fermi.

Un cas type est celui du palladium où le niveau de Fermi est situé à un pic de densité d'états. Sa susceptibilité magnétique calculée à partir d'une courbe précise de densité d'états montre qu'elle passe par un maximum vers 50°K [23] .

I.3.2.2. Modification du paramagnétisme de Pauli par des effets d'échange.

Le paramagnétisme de Pauli dû aux bandes d dans certains métaux de transition est renforcé par un effet d'échange. Celui-ci résulte du fait qu'un électron 3 d est soumis à un potentiel plus faible de la part d'électrons à spins parallèles que d'électrons à spins antiparallèles (conséquence directe du principe de Pauli). Par application d'un champ H, la direction de spins parallèles à H est favorisée et l'effet d'échange renforce encore le nombre d'électrons ayant des spins qui s'orientent parallèlement à ce champ.

L'effet d'échange n'est sensible que pour des positions d'électrons 3 d occupant le même site au même moment. La susceptibilité de Pauli est corrigée par la formule de Stoner :

$$\chi_{\text{échange}} = \chi_p \frac{1}{1 - U \cdot n(E_f)}$$

U est ce potentiel d'échange. Il est de l'ordre de 1 eV pour les métaux de transition paramagnétiques soit un facteur correctif de l'ordre de 3. Dans certains cas tels que Fe, Co, Ni, le produit $U \cdot n(E_f)$ tend vers 1, donc le terme correctif tend vers l'infini. Il en résulte un ferromagnétisme de bande.

Les densités d'électrons d sont plus fortes au voisinage des sites métalliques et les moments semblent localisés sur ces sites. Cette localisation s'observe effectivement expérimentalement bien que les électrons d soient itinérants. Ces moments magnétiques donneront lieu, com-

me dans les composés ioniques, à des phénomènes d'ordre :

- si l'énergie de couplage est inférieure à KT la susceptibilité magnétique suit une loi de Curie Weiss,
- si l'énergie de couplage est supérieure à KT , ces moments se couplent et donnent naissance à des phénomènes de ferromagnétisme et autres ordres magnétiques.

I.3.2.3. Couplage spin-orbite.

Comme dans les composés ioniques d'éléments lourds, le couplage spin-orbite n'est pas négligeable dans les actinides métalliques. Il a pour effet de décaler en énergie les bandes de j différents. Ce décalage, de l'ordre de $\frac{1}{2}$, aura des effets d'autant plus grands que la largeur de bande est plus proche de $\frac{1}{2}$, surtout si le niveau de Fermi est à une distance inférieure à $\frac{1}{2}$ de l'une des extrémités de la bande.

Ces effets sur la susceptibilité magnétique χ sont de deux ordres :

- augmentation de χ par une contribution orbitale non nulle
- diminution de la contribution du spin qui ne peut plus s'aligner parfaitement au champ et qui en plus diminue beaucoup le facteur d'échange

qui s'écrit alors :
$$\chi = \chi_p \frac{1}{1 - 4 U \cdot n(E_f) s_z^{-2}}$$

s_z^{-2} : valeur moyenne de s_z^2 qui n'est plus égale à $1/4$.

L'apparition de moments localisés est donc plus difficile à réaliser car en général $4 s_z^{-2}$ est inférieure à 1.

I.3.2.4. Effet de "champ cristallin".

Il lève la dégénérescence des bandes ayant des nombres quantiques j_z différents, toujours en accord avec la théorie des groupes, et ceci d'une manière différente suivant l'angle que fait le vecteur d'onde k associé à un état du quasi continuum avec les directions cristallographiques. Ici aussi, cet effet sera d'autant plus grand que la force de l'interaction est grande vis-à-vis de la largeur de la bande.

I.3.3. Applications au cas des composés métalliques d'actinides.

Deux schémas peuvent donc rendre compte des structures électroniques d'électrons de "valence" :

- électrons localisés dans l'espace sur des niveaux d'énergie,
- électrons itinérants à l'intérieur d'une bande.

Nous serons dans l'un ou l'autre cas suivant que la largeur de la bande calculée est inférieure ou supérieure à une certaine énergie de corrélation U associée à la perte d'énergie potentielle obtenue, lorsqu'un électron saute d'un site à un autre. Dans le cas d'une bande, la condition de Stoner sur l'apparition de moments magnétiques localisés est moins astreignante que cette dernière.

Dans les métaux de transition, les électrons 3d sont toujours dans des états itinérants et donnent quelquefois des moments localisés.

Pour les électrons 4f dans les terres rares, sauf pour Ce, la largeur de bande calculée est très faible et ils se comportent comme des électrons localisés. Il en est de même à fortiori dans les composés métalliques de terres rares (nitrures, carbures, phosphures).

Les métaux purs d'actinides, jusqu'à l'américium, présentent tous un paramagnétisme indépendant de la température qui augmente en valeur absolue avec Z . Ce paramagnétisme peut s'interpréter comme un paramagnétisme de Pauli avec un facteur de Stoner qui croît avec Z car la couche f se contracte [24].

Dans le cas des composés métalliques à caractère ionique assez marqué tels que les carbures et nitrures, la présence à la fois de composés magnétiques et non magnétiques pose peut-être le problème du magnétisme de bande de ces composés associé à un nombre moyen fractionnaire d'électrons 5f par site métallique.

II - DEUXIEME PARTIE

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Nous avons utilisé trois types de méthodes expérimentales pour faire cette étude :

- préparation des composés ; nous mentionnerons seulement les principes de préparation car ces méthodes ont été décrites en détail par les auteurs .

- mesure des susceptibilités magnétiques par la méthode de Faraday ; nous décrivons ici un appareil qui permet de mesurer des susceptibilités magnétiques entre 4°K et 1200°K d'une façon continue (fig. 1) .

- mesure des résistivités ; nous avons utilisé l'appareil construit et décrit par R. LALLEMENT [24] [25] .

II.1. Préparations et analyses des composés.

II.1.1. Préparations.

II.1.1.1. Oxydes de plutonium.

La calcination de l'oxalate de plutonium à l'air à 800°C pendant 4 h donne $\text{PuO}_{2,00}$. La réduction de PuO_2 par le carbone fournit des oxydes sous-stoechiométriques suivant la réaction :



L'oxyde PuO_2 avec la quantité calculée de carbone est broyé puis pastillé sous pression. Ces pastilles sont frittées sous vide à 1600°C pendant 10 h [26] .

II.1.1.2. Sulfures de plutonium et d'uranium-plutonium.

Les méthodes de préparation de ces composés sont décrites en détail par J.P. MARCON [27]. Elles sont de trois sortes :

- préparation de composés en tube scellé à partir des éléments
- frittage des poudres obtenues
- réactions en phases solides et fusion à haute température.

II.1.1.3. Carbures et carbohydrides de plutonium, carbures mixtes d'uranium et de plutonium.

- Le monocarbure de plutonium PuC est sous-stoechiométrique. Son domaine de composition s'étend de $\text{PuC}_{0,78}$ à $\text{PuC}_{0,86}$ environ. Le carbure PuC_{1-x} se prépare par carburation de l'hydride PuH_{2+y} suivant la réaction :



Le mélange hydride plus carbone en quantités calculées est chauffé sous vide à 1400°C pendant 4 h.

Suivant la teneur en carbone, le frittage de PuC_{1-x} se fait à 1400°C pour $\text{PuC}_{0,78}$ et à 1500°C pour $\text{PuC}_{0,86}$ pendant 4 h sous vide après concassage et pastillage du carbure brut [28]. Notons que c'est surtout au cours de cette dernière opération que le carbure se souille en oxygène et azote.

- Les carbohydrides s'obtiennent par hydruation, en tube de silice, de $\text{PuC}_{0,80}$ à 800°C . La teneur finale en hydrogène dépend de la vitesse de refroidissement [29].

- Le sesquicarbure Pu_2C_3 s'obtient par action du carbone sur l'hydride PuH_{2+y} sous vide à 1400°C pendant 4 h [28].

- Les carbures mixtes d'uranium et de plutonium se préparent par action directe du carbone sur l'hydride PuH_{2+y} et l'hydride UH_3 suivant une méthode décrite par R. LORENZELLI [30].

II.1.1.4. Nitrure de plutonium.

Le nitrure de plutonium se prépare par nitruration de l'hydruure PuH_{2+y} . Ce nitrure, après broyage, est fritté à 1500°C pendant quatre heures sous vide [31].

II.1.2. Méthodes d'analyses.

II.1.2.1. Détermination de la formule chimique.

Elle se fait par voie chimique [32] :

- Oxydes.

La détermination de la sous-stoechiométrie dans les oxydes se fait par la mesure de la quantité d'oxygène nécessaire pour ramener ces oxydes à la stoechiométrie. Cette mesure se fait par pesée de l'échantillon avant et après oxydation. Cependant, la faible quantité de matière qui constitue nos échantillons ne permet pas de mesurer avec précision la variation de poids due à l'oxydation avec la balance dont nous disposons. Nous avons donc attribué aux composés les stoechiométries visées pendant la préparation.

- Sulfures.

Dans les sulfures, le soufre est transformé par grillage à 1000°C en SO_2 qui est dosé ensuite par iodométrie.

- Carbures.

Dans les carbures, le carbone est transformé par grillage à 950°C en CO_2 qui est ensuite piégé à la température de l'azote liquide puis détendu dans un volume connu.

- Nitrides et carbonitrides.

Dans les nitrides et carbonitrides, l'azote est dosé suivant la méthode de Kjeldahl, mais cette méthode ne donne pas de bons résultats et il est préférable de se fier au paramètre cristallin.

II.1.2.2. Dosage des impuretés.

Les impuretés métalliques dans le plutonium sont dosées par spectroscopie. Nous donnons ici les résultats d'une analyse type du plutonium que nous avons employé.

Fe	Si	B	Mn	Mg	Pb	Sn	Cr	Ni	Cu	Na	Zn	Ag	Al	Mo
150	80	1,8	8	6	160	2	36	38	4	50	50	23	76	22

Ces teneurs sont exprimées en ppm en poids.

L'oxygène est dosé par fusion réductrice sous hélium en présence de carbone et dosage de l'oxyde de carbone formé par chromatographie en phase gazeuse.

Le dosage de l'azote se fait par le même procédé.

Le dosage du carbone se fait par oxydation du carbone libre par de l'oxygène pur à 1650° puis oxydation de cet oxyde par CuO à 450°C. Le gaz carbonique ainsi formé est dosé par conductibilité thermique.

II.1.2.3. Autres méthodes.

Comme nous le verrons dans la suite de cet exposé, la connaissance de la structure cristallographique de nos composés est indispensable pour l'étude de leur susceptibilité magnétique.

Les phases en présence sont révélées par attaque chimique et examen au microscope optique ou par le diagramme de rayons X au goniomètre Philips.

Les paramètres cristallins sont calculés à partir des spectres de rayons X Debye et Scherrer.

II.2. Description de la balance magnétique.

Il existe principalement deux méthodes pour mesurer les susceptibilités magnétiques : la méthode de Gouy et la méthode de Faraday. La première exige des échantillons longs, la seconde des échantillons de

faible volume, inférieur à une certaine limite. Nos composés se présentent sous forme de petits cylindres de 10 mm de hauteur et 4 mm de diamètre, ce qui nous fait préférer la méthode de Faraday.

II.2.1. Méthode de Faraday.

Considérons une substance de volume v et de susceptibilité K_v placée dans un champ magnétique d'intensité uniforme H . Elle acquiert une certaine aimantation mais n'est soumise à aucune force. Plaçons la maintenant dans un champ non uniforme. Au point A le champ est $\vec{H}$ et le gradient de champ $\vec{\nabla} H$. Si la substance est isotrope et non ferromagnétique, le travail qu'il faut fournir pour la placer dans le champ H est :

$$W = - \int_v \left[\int_0^H K_v H dH \right] dv$$

$$W = - \frac{1}{2} \int_v K_v H^2 dv$$

D'autre part, la force agissant sur cette substance est donnée par :

$$F = - \vec{\nabla} W$$

soit
$$F = \frac{1}{2} \int_v K_v \vec{\nabla} H^2 dv.$$

Dans la méthode de Faraday, l'aimant employé est tel que $\vec{\nabla} H^2 = \text{cst}$ dans une région de l'espace située entre ses pôles. Si la substance est placée dans cette région de l'espace et si elle est astreinte à se déplacer dans une seule direction, la force devient :

$$\vec{F} = K_v v H \frac{\partial \vec{H}}{\partial x}$$

Par définition : $K_v v = \chi_m$

où m est la masse de la substance et χ sa susceptibilité massique

donc
$$\vec{F} = \chi_m H \frac{\partial \vec{H}}{\partial x}.$$

L'aimant que nous employons est tel que $H \frac{\partial H}{\partial x} = \text{cte}$ dans un volume de l'ordre de 1 cm^3 . Le choix de la méthode de Faraday impose de mesurer une force F . Si la substance est placée dans la zone où $H \frac{\partial H}{\partial x}$ est constante, la force d'origine magnétique ainsi créée est directement proportionnelle à la susceptibilité magnétique de la substance. Nous allons donner un ordre de grandeur de la valeur de la force F en choisissant comme exemple le dioxyde de plutonium PuO_2 . La susceptibilité de PuO_2 (fig.23) est de l'ordre de $1,8 \cdot 10^{-6} \text{ uem/g}$, $H \frac{\partial H}{\partial x} = 1,5 \cdot 10^3 \text{ Oe}^2 \text{ cm}^{-1}$ et $m = 0,250 \text{ g}$. Dans ces conditions, la force magnétique est de l'ordre de :

$$F = 0,35 \times 1,8 \cdot 10^{-6} \times 1,5 \cdot 10^3$$

$$F \sim 1 \text{ mg.}$$

Cette force doit être mesurée à 1 % près ; nous devons disposer d'une balance capable de mesurer des poids de l'ordre du milligramme à quelques microgrammes près. PuO_2 est un exemple de corps dont la susceptibilité magnétique est très faible. Certains composés que nous aurons à étudier peuvent avoir des susceptibilités bien plus fortes et les forces dans ces cas-là peuvent être de l'ordre du gramme.

Le domaine de température exploré s'étale entre 4°K et 1200°K .

II.2.2. Description de l'appareillage.

II.2.2.1. Schéma de principe.

Comme nous l'avons vu précédemment, le problème est ramené à la mesure de la force d'origine magnétique appliquée à un échantillon lorsque varient les deux paramètres :

- température
- $H \frac{\partial H}{\partial x}$.

L'aimant est construit de façon à donner entre ses pôles un gradient de champ vertical.

Le schéma de principe de l'appareil est donné sur la fig.2. L'échantillon est suspendu à l'un des fléaux d'une balance, il est placé dans l'entrefer de l'aimant, dans la région du gradient de champ constant,

à l'intérieur d'un cryostat ou d'un four qui permet de faire varier la température.

Une mesure de la force appliquée à l'échantillon en position dans l'entrefer, à la température T, est d'abord faite en l'absence de champ - c'est une mesure du poids de l'échantillon - puis en présence de champ - c'est la mesure des deux forces appliquées à l'échantillon. La variation f de la force F nous permet en principe de calculer la susceptibilité par la formule :

$$f = m \chi_H \frac{\partial H}{\partial x}$$

où χ est la susceptibilité magnétique par gramme.

En fait, dans la pratique, nous ne faisons pas de mesures absolues car $H \frac{\partial H}{\partial x}$ est mal connu. Dans notre cas nous avons choisi de comparer la force d'origine magnétique exercée sur notre échantillon à celle exercée sur un morceau de platine très pur de susceptibilité magnétique connue par référence au sulfate de gadolinium anhydre.

II.2.2.2. Description des divers constituants de l'appareillage.

II.2.2.2.1. La balance.

Les forces à mesurer sont de l'ordre du milligramme au gramme, les plus faibles étant les plus fréquentes. La balance CAHN RG 19 que nous employons couvre cette plage, elle peut déceler des variations de force de l'ordre de 10^{-7} g avec une portée maximale de 2 g.

La fig. 3 donne le schéma de principe de la balance : un écran solidaire du fléau obstrue plus ou moins une fenêtre derrière laquelle est placée une cellule photoélectrique ; lorsque la force F appliquée à l'autre fléau varie, l'écran se déplace et modifie l'éclairement de la cellule, faisant ainsi varier le courant qu'elle émet. Ce courant est envoyé dans un amplificateur à deux étages, puis dans une bobine solidaire du fléau placée dans un champ magnétique. Les forces électromagnétiques induites tendent à ramener le fléau dans sa position d'équilibre.

A l'équilibre, le couple exercé par la force F et le couple exercé par les forces électromagnétiques sont égaux. Comme la force électromagnétique et le courant dans la bobine sont proportionnels, il en résulte que le courant est proportionnel à la force F . La mesure de la tension aux bornes de la bobine permet de connaître ce courant, donc cette force F . En pratique, pour augmenter la précision et la sensibilité des mesures, seule une partie connue de cette tension est appliquée à un enregistreur très sensible.

Pour nos mesures, ce système est particulièrement intéressant, car seule la différence entre la force F et le poids P de l'échantillon, c'est-à-dire la force d'origine magnétique, nous intéresse. En ajustant convenablement la tension calibrée soustraite de la tension totale, ainsi que la sensibilité de l'enregistreur, la mesure de $F - P = f$ magnétique se fait directement avec le maximum de précision.

Pour avoir le maximum de sensibilité de la balance, il est nécessaire de filtrer et d'atténuer la tension appliquée à l'enregistreur de façon à diminuer les fluctuations liées aux vibrations du système de mesure. Ce filtre est prévu par le constructeur de la balance (fig. 3).

La fig. 3 montre les trois boucles de suspension A, B, C fixées sur le fléau. A et B servent à suspendre les échantillons, C les poids de tarage. Le système de pesée électromagnétique ne mesure réellement que la différence entre le couple des forces appliquées en A ou B et le couple des forces appliquées en C.

Les caractéristiques de la balance sont les suivantes :

	Boucle A	Boucle B
Capacité totale	1 g	2,5 g
Variation de force mesurable	200 mg	1000 mg
Sensibilité	10^{-7} g	5.10^{-7} g
Précision sur la force totale	10^{-6} g	5.10^{-6} g
Précision sur f	10^{-4} g	10^{-4} g

Le corps de la balance est placé dans une enceinte à vide dont le plan est donné sur la fig. 4 . La mise en place de l'échantillon et le tarage se font par le hublot frontal. Les orifices latéraux permettent d'adapter les entrées pour le pompage, les passages de thermocouples et de courant.

La variation de la force d'origine magnétique f est enregistrée graphiquement. Nous avons employé un enregistreur Beckmann qui présente les caractéristiques suivantes :

- impédance d'entrée 5000 Ω .

(ce qui correspond à l'impédance de sortie de la balance)

- temps de réponse 0,6 s à pleine échelle

- 3 gammes de sensibilité calibrée 1 - 10 - 100 mV

- 7 vitesses de déroulement de papier :

5", 2", 1", 0,5", 0,2", 0,1" par minute.

II.2.2.2. . L'électroaimant et son alimentation.

La stabilité de l'électroaimant est prépondérante dans la précision des mesures. En effet, pour avoir des résultats reproductibles, il faut pouvoir appliquer très fidèlement un même champ et surtout une même quantité $H \frac{\partial H}{\partial x}$. L'électroaimant Alpha 7500 que nous employons possède les caractéristiques suivantes :

- pôles à géométrie polygonale espacés de 1"3/8, soit 3,3 cm.

- champ maximum obtenu à 10 A : 7 k O e

- $H \frac{\partial H}{\partial x}$ est constant sur un volume de 1 cm³ .

L'alimentation de l'aimant est stabilisée et régulée, elle permet d'obtenir une stabilité de 0,01 %. La mise en place de l'échantillon dans le volume où $H \frac{\partial H}{\partial x} = \text{cst}$ se fait uniquement en faisant varier la position de l'aimant. Il est mobile sur un rail dans le sens horizontal, et repose sur un piston commandé par un moteur qui permet de le positionner dans le sens vertical.

II.2.2.2. . Comment faire varier la température.

Basses températures.

- le cryostat

Pour les mesures de susceptibilité, il est intéressant d'obtenir des températures très basses, car à ces faibles températures il se passe souvent des phénomènes intéressants (ordre magnétique, influence très grande des impuretés magnétiques, etc...). Nous avons réussi à atteindre une température de l'ordre de 4°K en utilisant le cryostat représenté sur la fig. 5.

- le four

Pour faire varier la température de 4°K à 300°K, nous avons adopté le dispositif suivant : l'échantillon est placé dans le cryostat à l'intérieur de deux tubes concentriques schématisés sur les fig. 6 et 7 :

- le premier sert simplement à isoler l'échantillon de l'hélium liquide
- sur l'extrémité du second est placé un enroulement chauffant constitué par du fil de constantan gainé de soie et offrant une résistance électrique de 1100 Ω .

Les deux tubes sont en acier inoxydable, à l'exception de l'extrémité inférieure du tube intérieur qui est en cuivre, ce qui permet d'obtenir une température plus homogène dans la zone où se trouve l'échantillon.

L'alimentation du four est assurée par un rototransformateur. Pour obtenir une montée en température automatique, nous entraînons le rototransformateur par un moteur électrique faisant un tour en 4 h. Ce moteur est lui-même alimenté par un pulseur permettant théoriquement de faire varier le temps de montée en température de 4 h à l'infini. La puissance totale à fournir pour atteindre la température ambiante est de 40 W, ce qui s'obtient en affichant une ddp finale de 220 v.

- mesures des températures

Les mesures de température se font à l'aide d'un thermo-

couple or-fer/chromel. Ce thermocouple donne à la température de l'hélium liquide une variation de $15 \mu\text{V}$ par degré [33]. La ddp fournie par le thermocouple est envoyée dans un potentiomètre enregistreur. Le schéma 7 montre la place du thermocouple par rapport à l'échantillon.

Le thermocouple et l'échantillon ne sont pas en contact, il faut vérifier s'ils sont tous les deux à la même température. Pour cela nous avons remplacé l'échantillon par un autre thermocouple et fait un étalonnage à différentes températures. Nous n'avons pas observé de différences supérieures à 1 %. Si nous chauffons assez lentement, le thermocouple nous donnera la température de l'échantillon à moins de 1 % près.

Hautes températures.

- le four $25^{\circ}\text{C} - 1200^{\circ}\text{C}$ (fig.8)

Le four est constitué par un tube en acier inoxydable prolongé par une extrémité en inconel qui résiste à l'oxydation jusqu'à des températures de 1400°C . Sur cette extrémité en inconel est placé un enroulement chauffant d'une résistance de 40Ω au mètre. Cette résistance est isolée électriquement par une couche d'alumine, puis protégée par une gaine en inox ; le tout est noyé dans un ciment, puis est revêtu d'un manchon en laine de quartz. Cet isolement thermique est excellent, il protège les pôles de l'aimant.

- mesure des températures

La mesure des températures se fait à l'aide d'un thermocouple chromel-alumel relié à un enregistreur Meci. Le schéma 8 précise la place du thermocouple. Rappelons que ce type de thermocouple exige des étalonnages fréquents.

II.2.3. Mise en oeuvre de l'appareil.

II.2.3.1. Description des différentes opérations.

Les opérations successives nécessaires avant toute mesure sont les suivantes :

- Réglage de la verticalité du cryostat ou du four.

Nous utilisons un fil à plomb spécial, dont la masselote est une petite ampoule électrique et dont le fil est double, en cuivre émaillé. Il est possible d'alimenter l'ampoule, et ce fil à plomb, plongé dans le four, éclaire les parois du tube et permet un réglage facile et pratique de la verticalité.

- Réglage de la balance.
- Mise en place de l'échantillon.
- Réglage de la hauteur de l'aimant.

Pour avoir toujours le même gradient de champ pour une intensité donnée dans l'aimant, l'échantillon est placé dans une région telle que la force d'origine magnétique qui lui est appliquée soit maximum. Dans cette zone $H \frac{\partial H}{\partial x}$ est constant. Nous voyons ici l'avantage d'avoir une balance de zéro car l'échantillon reste toujours à la même place pendant la manipulation.

- Pour des mesures entre 4°K et 300°K, il faut introduire une petite quantité d'hélium gazeux dans l'enceinte de mesure pour améliorer les échanges thermiques et remplir le cryostat d'azote.

- Pour les mesures à chaud, le four est constamment sous pompage secondaire pour éviter l'oxydation du container en titane. Pour plus de précautions nous avons placé une sécurité qui coupe le four lorsque le vide devient inférieur à 10^{-5} Torr.

- Toutes ces opérations préliminaires étant terminées, le chauffage de l'enroulement chauffant (dans les mesures de 4°K à 300°K) ou le chauffage du four (dans les mesures de 300°K à 1200°K) sont mis en route. La température et le poids sont enregistrés. Le même "top" est marqué simultanément sur les deux enregistreurs à intervalles réguliers.

- Le principe de la manipulation est de mesurer des variations de force, c'est-à-dire la différence entre la force F (poids plus force d'origine magnétique) en présence de champ magnétique et la force

due au poids de l'échantillon. Mais ce poids peut varier par suite de dépôt de molécules gazeuses sur le fil de suspension, d'une légère oxydation du container, de la variation de la poussée d'Archimède, etc... Pour pallier cet inconvénient, nous faisons alternativement un enregistrement sans champ et un enregistrement avec champ (fig. 9). La coupure et la remise en route de l'aimant se font automatiquement à intervalles réguliers.

Dans ces conditions l'expérience peut se dérouler sans surveillance.

II.2.3.2. Le problème de la capsule pour les échantillons.

Si le corps à étudier n'est ni oxydable, ni dangereux, ni radioactif, l'échantillon à étudier est fixé à l'extrémité d'un fil de cuivre suspendu à l'une des boucles de la balance. Sinon, il faut placer l'échantillon dans une capsule et les difficultés à surmonter sont les suivantes :

il faut trouver un matériau :

- léger,
- ayant une susceptibilité magnétique faible et constante,
- résistant aux basses et hautes températures,
- inattaquable chimiquement par l'échantillon.

Pour ces différentes raisons, nous avons choisi le titane. Les capsules ont la forme représentée par la fig.10 . La fermeture étanche de ces capsules est assurée par un cordon de soudure à l'arc sous argon. Les capsules sont ensuite soigneusement nettoyées pour éliminer toute trace de particules radioactives.

Cette capsule répond à tous les critères précités, sauf un : sa susceptibilité magnétique est un peu forte et il y a un changement de phase à 880°C (fig.11). Nous avons essayé d'autres matériaux, en particulier le cuivre et le platine. La susceptibilité magnétique du cuivre est faible mais n'est pas constante d'une capsule à une autre et sa densité est deux fois plus forte que celle du titane. Le platine a une densité

très élevée. Pour toutes ces raisons, nous avons conservé le titane, mais le problème de la capsule reste posé.

II.2.4. Précision donnée par l'appareil.

L'appareil que nous venons de décrire sert à mesurer des susceptibilités magnétiques. La précision de cette mesure dépend des paramètres suivants :

- connaissance de la susceptibilité magnétique de l'échantillon étalon
- mesure des températures
- mesure de la force d'origine magnétique
- susceptibilité magnétique du container.

Echantillon étalon.

L'échantillon étalon utilisé est un morceau de platine très pur dont la susceptibilité magnétique est égale à $1,03 \cdot 10^{-6}$ uem avec une erreur relative de l'ordre de 10^{-3} qui est négligeable devant les erreurs qui vont suivre. Nous n'avons pas utilisé les étalons classiques, comme le sulfate de gadolinium anhydre, dont les susceptibilités magnétiques sont trop fortes.

Température.

La précision sur la mesure des températures varie avec la température. Elle est de l'ordre de $0,5^\circ$ au voisinage des points fixes et diminue un peu au fur et à mesure que la température s'éloigne de ces points fixes (hélium, azote liquide et température ambiante). L'étalonnage des thermocouples se fait d'ailleurs à l'aide de ces trois points fixes.

Mesure des forces.

- L'erreur sur la mesure des forces peut provenir de deux sources :
- reproductibilité des champs magnétiques créés par l'aimant. Cette erreur est rendue négligeable par l'emploi d'une tension stabilisée au $1/10\,000$ e.
 - épaisseur du trait de plume sur le papier d'enregistrement. En général, cette erreur reste inférieure à $0,5\%$.

La capsule.

La susceptibilité magnétique de l'échantillon est la différence entre la susceptibilité mesurée et la susceptibilité de la capsule :

$$m_1 X_1 = m_2 X_2 - m_3 X_3$$

m : masse

X : susceptibilité

1 : échantillon

2 : grandeur mesurée

3 : capsule.

Or, la susceptibilité de la capsule $m_3 X_3$ peut être grande et assez voisine de la susceptibilité mesurée, surtout pour des échantillons de masse m_2 ou de susceptibilité magnétique X_2 faibles. Dans ces conditions l'erreur relative sur X_1 peut être importante.

III - TROISIEME PARTIE

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATION

Nous avons mesuré les susceptibilités magnétiques de quelques céramiques à base de plutonium telles que :

- Oxydes : PuO_2 , Pu_2O_3 , $\text{PuO}_{1,94}$, $\text{PuO}_{1,85}$, $\text{PuO}_{1,80}$, $\text{PuO}_{1,72}$, $\text{PuO}_{1,64}$.
- Sulfures : PuS , Pu_2S_3 , Pu_3S_4 , PuS_2 , $(\text{U}_x\text{Pu}_{1-x})\text{S}$.
- Carbures : $\text{PuC}_{1-x}(\text{N},\text{O})$, Pu_2C_3 , $\text{U}_{0,85}\text{Pu}_{0,15}\text{C}$, $\text{PuC}(\text{H})$.
- Nitrure : PuN .

Nous avons complété ces résultats par des mesures de résistivité sur quelques composés.

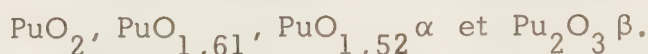
Dans presque tous les cas nous avons pu proposer une interprétation à ces résultats mais nous avons fait appel à de nombreuses hypothèses.

III.1. Etude des propriétés magnétiques des oxydes de plutonium.

III.1.1. Données physiques.

III.1.1.1. Diagramme de phases du système Pu-O et données cristallographiques sur les oxydes de plutonium.

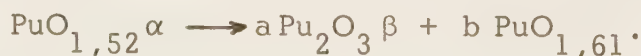
Le diagramme de phases Pu-O (fig.12) est encore assez mal connu. Jusqu'à ce jour, quatre phases ont été mises en évidence [34] :



- PuO_2 est l'oxyde supérieur de structure cubique CaF_2 avec un paramètre $a = 5,3960 \pm 0,0003 \text{ \AA}$ (F m 3 m). A température ambiante, il existe un faible domaine de sous-stoechiométrie PuO_2 - $\text{PuO}_{1,98}$; au-dessus de 650°C , ce domaine s'élargit considérablement mais la limite inférieure est sujette à controverse. Atlas et al [35] ont montré que le défaut d'oxygène est lié à l'apparition de lacunes et que le paramètre croît quand l'écart à la stoechiométrie augmente.

- $\text{Pu}_2\text{O}_3^\beta$ est l'oxyde inférieur. Sa structure est hexagonale de type La_2O_3 avec les paramètres $a = 3,841 \pm 0,006 \text{ \AA}$ et $c = 5,958 \pm 0,005 \text{ \AA}$.

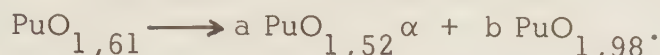
- $\text{PuO}_{1,52}^\alpha$ n'existe qu'en dessous de 400°C ; il est cubique centré, groupe Ia3, type bixbyite avec $a = 11,047 - 11,07 \text{ \AA}$. Cette structure se déduit de la structure cubique CaF_2 de PuO_2 par la création de 25 % de lacunes, en oxygène, ordonnées, qui engendrent une distorsion du réseau (fig.15). La nouvelle maille est cubique et correspond à la formule $\text{Pu}_{32}\text{O}_{48}$. En réalité, les composés obtenus sont $\text{PuO}_{1,52}^\alpha$ qui contiennent un peu d'oxygène en excès par rapport à Pu_2O_3 et donc quelques ions Pu^{+4} . Au-dessus de 400°C il se décompose selon la réaction :



- $\text{PuO}_{1,61}$. La structure de ce composé qui n'est stable qu'au dessus de 350°C n'est pas encore élucidée. D'après la forme du diagramme proposé, $\text{PuO}_{1,61}$ apparaît comme la limite inférieure de la phase PuO_{2-x} désordonnée. La structure de ce composé peut se déduire de celle de PuO_2

de la même façon que se déduit celle de $\text{PuO}_{1,52}^\alpha$: le paramètre à lui attribuer est $a = 11,03 \text{ \AA}$ à 350°C . Si $\text{PuO}_{1,61}$ est une phase ordonnée ou s'il n'a pas la structure CFC, il doit alors exister un domaine biphasé entre $\text{PuO}_{1,61}$ et PuO_2 . La connaissance de cette structure est donc primordiale pour le tracé de ce diagramme.

A une température inférieure à 350°C se produit la réaction



III.1.1.2. Problème de la "valence" du Pu dans les oxydes.

Un premier essai de justification des "valences" du Pu déduites de l'équilibre des charges électriques est donné par la comparaison des rayons ioniques calculés théoriquement et des rayons calculés à partir du paramètre cristallin. Considérons un modèle de sphères dures avec les rayons ioniques suivants [36] [37] :

$$R_{\text{Pu}^{+4}} = 0,93 \text{ \AA} \quad R_{\text{Pu}^{+3}} = 1,01 \text{ \AA} \quad R_{\text{O}^{-2}} = 1,35 \text{ \AA}$$

distance O-O dans PuO_2

Composés	Ions	Distances théoriques Pu-O $\text{\AA}$	Distances expérimentales $\text{\AA}$
PuO_2	Pu^{+4}	2,28	2,336
$\text{Pu}_2\text{O}_3 \beta$	Pu^{+3}	2,36	2,36 - 2,62 [38] .

Ce tableau montre que, dans ce modèle de sphères jointives, les distances expérimentales sont supérieures à celles calculées à partir d'ions Pu^{+4} et O^{-2} . Ceci s'explique par le fait que les ions O^{-2} étant gros par rapport aux "ions Pu^{+4} ", les sites du réseau oxygène sont plus volumineux que les "ions Pu^{+4} " et les sphères " Pu^{+4} ", " O^{-2} " ne sont pas jointives.

III.1.1.3. Résistivités de PuO_2 , PuO_{2-x} et Pu_2O_3 .

Comme tous les oxydes d'actinides, les oxydes de plutonium sont semi-conducteurs [39] avec une forte valeur de la résistivité à 25°C égale à $10^4 \mu\Omega\text{cm}$. PuO_2 est semi-conducteur du type p ; PuO_{2-x} est du type n. PuO_2 a une énergie d'activation correspondant à la conductibilité électronique de 1,8 eV, celle de PuO_{2-x} est de 0,52 eV sur un large intervalle de teneur en oxygène.

III.1.1.4. Chaleurs spécifiques.

Contrairement à UO_2 et NpO_2 , PuO_2 ne montre pas d'anomalie [40] ; dans UO_2 et NpO_2 cette anomalie correspond à la transition antiferro-paramagnétique [41][42]. L'étude des chaleurs spécifiques de UO_2 , NpO_2 , PuO_2 montre l'absence d'une chaleur spécifique électronique à très basse température [40][43] ce qui est cohérent avec le fait qu'ils aient une forte résistivité et un caractère ionique marqué.

III.1.2. Résultats expérimentaux et interprétation.

III.1.2.1. Caractéristiques de nos échantillons.

Tous nos composés contiennent moins de 50 ppm d'azote. Seul le composé PuO_2 est monphasé C F C et son paramètre est égal à $5,3960 \pm 0,0004 \text{ \AA}$. L'échantillon de Pu_2O_3 contient les deux phases $\text{Pu}_2\text{O}_3 \alpha$ cubique centrée et $\text{Pu}_2\text{O}_3 \beta$ hexagonale et un peu de PuO_2 c f c.

Dans le domaine PuO_{2-x} , qui est biphasé en dessous de 650°C , il ne nous a pas été possible de connaître la stoechiométrie avec précision faute de moyens expérimentaux. Les teneurs en oxygène que nous attribuons à nos composés sont les teneurs visées au cours de la préparation soient : $\text{PuO}_{1,64}$, $\text{PuO}_{1,72}$, $\text{PuO}_{1,80}$, $\text{PuO}_{1,85}$, $\text{PuO}_{1,94}$. A 25°C , les rayons X montrent que $\text{PuO}_{1,72}$, $\text{PuO}_{1,80}$, $\text{PuO}_{1,85}$, $\text{PuO}_{1,94}$ sont biphasés et contiennent les deux phases $\text{PuO}_{1,52} \alpha$ et $\text{PuO}_{1,98}$; $\text{PuO}_{1,64}$ contient en plus $\text{Pu}_2\text{O}_3 \beta$ métastable.

III.1.2.2. Le dioxyde de plutonium PuO_2 .

III.1.2.2.1. Résultats expérimentaux.

La susceptibilité magnétique de PuO_2 (fig.23) est assez surprenante à première vue : elle est indépendante de la température de 4°K à 1000°K avec une valeur de 480 uem/mole ; or dans $\text{Pu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ le moment mesuré est $2,9 \beta$ [2] très proche de celui calculé à partir du multiplet fondamental $J = 4$ de Pu^{+4} . D'autre part nous avons trouvé pour UO_2 un moment de $3,28 \beta$ en accord avec d'autres auteurs [42][44]

La bibliographie [45] donne un moment de $2,95 \beta$ pour NpO_2 . Ces moments ne sont pas trop éloignés de ceux donnés par les ions libres U^{+4} et Np^{+4} .

III.1.2.2.2. Interprétation.

PuO_2 étant un composé très ionique, nous pouvons supposer raisonnablement que les électrons 5 f sont localisés sur les sites métalliques Pu, ce qui conduit à une structure de niveaux d'énergie. Il est possible d'expliquer cette absence de moments magnétiques par l'influence du "champ cristallin" des charges négatives portées par les huit oxygènes entourant "l'ion Pu^{+4} " sur la structure de niveaux de la configuration $5f^4$. Le champ cristallin lève la dégénérescence du multiplet fondamental $J = 4$ et dans la structure cristalline c f c type CaF_2 , le niveau fondamental résultant est r_1 , qui n'est pas magnétique. Dans ces conditions la susceptibilité paramagnétique de PuO_2 est une susceptibilité de Van Vleck associée au couplage des niveaux $r_1 r_n$ par le champ magnétique extérieur. Elle sera constante si la différence en énergie des niveaux est assez importante.

III.1.2.2.3. Evaluation de la séparation $r_1 r_4$.

Les fonctions $r_1 r_3 r_4 r_5$ exprimées suivant une base Russel Saunders sont toujours fonctions propres de "l'ion" dans le cristal en l'absence de champ magnétique extérieur, ceci en négligeant les couplages entre multiplets. En présence d'un champ magnétique il en va autrement : le calcul montre que :

$$\langle r_1 | J_z | r_5 \rangle = \langle r_1 | J_z | r_3 \rangle = \langle r_1 | J_z | r_4^1 \rangle = \langle r_1 | J_z | r_4^2 \rangle = 0.$$

Donc seul le couplage $\langle r_1 | J_z | r_4^3 \rangle$ sera responsable d'un paramagnétisme de Van Vleck et la susceptibilité magnétique s'écrit :

$$\chi = 2 N \beta^2 \times \frac{|\langle r_1 | J_z | r_4^3 \rangle|^2}{\Delta E_{r_4 r_1}} g_J^2$$

$J = 4$, J_z varie par nombres entiers de +4 à -4.

$$r_1 = 0,4564|4\rangle + 0,7638|0\rangle + 0,4564|-4\rangle$$

$$r_4^3 = 0,7071|4\rangle - 0,7071|-4\rangle + 0,0000|0\rangle$$

$$N = 6,023.10^{23}, \quad \beta = 0,927.10^{-20} \text{ cgs}, \quad g = 3/5$$

$$\text{Soit } \chi = \frac{1,229 \text{ cm}^{-1}}{\Delta E_{r_1 r_4}}$$

$$\Delta E_{r_1 r_4} = 2290 \text{ cm}^{-1}$$

En réalité, cette valeur est une valeur minimum car nous avons négligé les autres multiplets.

III.1.2.2.4. Discussion des résultats et comparaison avec d'autres auteurs.

Remarquons tout d'abord que la perturbation amenée par le champ cristallin n'est pas tellement plus faible que celle issue du couplage spin-orbite ; il n'est donc pas correct de les traiter séparément et ce calcul ne peut nous donner qu'un ordre de grandeur et une base de comparaison.

Candela et al [19] ont étudié PuO_2 en dilution dans ThO_2 . Par extrapolation à une teneur de 100 % en PuO_2 ils ont trouvé une susceptibilité magnétique pratiquement indépendante de la température entre 1°K et 300°K et égale à 1075 uem/mole. Comme nous le faisons, ils attribuent cette susceptibilité à l'effet du "champ cristallin". La séparation entre les niveaux r_1 et r_4 calculée dans ces conditions est alors égale à 1165 cm^{-1} . Leurs valeurs sont sans doute sous-estimées et cet écart entre leurs résultats et les nôtres peut être attribué aux incertitudes liées à l'extrapolation à 100 %, ainsi qu'à la présence d'impuretés paramagnétiques car la susceptibilité est nettement plus élevée à 4°K qu'à 300°K. Notons d'ailleurs que si r_1 et r_4 n'étaient séparés que par 1165 cm^{-1} soient 1670°K, nous aurions dû voir apparaître dans nos mesures à température élevée, la contribution du niveau r_4 magnétique alors que s'ils sont séparés de 2290 cm^{-1} , il est normal que nous n'ayons constaté aucune contribution de ce niveau.

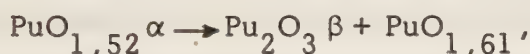
Ce calcul simple nous montre que le champ cristallin dans PuO_2 est très supérieur à celui rencontré dans les terres rares $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$ [46] et leurs composés $\sim 300-500 \text{ cm}^{-1}$ [47]. Il faudra s'attendre à des effets de champ cristallin importants lors de l'étude des composés du plutonium.

III.1.2.3. Le sesquioxyde de plutonium.

Le composé que nous avons étudié est antiferromagnétique en dessous de 20°K , l'évolution de la susceptibilité paramagnétique en fonction de T ne suit pas une loi de Curie Weiss simple et ne met pas en évidence la transition $\alpha \rightarrow \beta$. Nous avons comparé cette courbe à celle représentant la susceptibilité magnétique de Pu^{+3} libre (fig.26). Mais nous n'avons pas développé le calcul dans ce cas là car :

- notre échantillon n'est pas monophasé et nous ne connaissons pas les levées de dégénérescence par le champ cristallin et la structure de niveaux correspondante dans la phase β hexagonale,

- la phase $\text{PuO}_{1,52} \alpha$ à 350°C se transforme suivant la réaction :



- à 20°K , les moments se couplent antiferromagnétiquement.

Dans le chapitre suivant, nous verrons que la courbe en fonction de T de la susceptibilité magnétique de Pu_2O_3 est très semblable à celle des sulfures de plutonium. Ces courbes s'ajustent d'une manière satisfaisante sur la courbe calculée à partir des niveaux Γ_7 , fondamental, et Γ_8 issus de la configuration $J = 5/2$ de " Pu^{+3} ", les écarts entre ces niveaux étant pris comme paramètres et ajustés au cas de PuS .

III.1.2.4. Les oxydes sous-stoechiométriques.

III.1.2.4.1. Résultats expérimentaux.

Pour ces composés, nous nous sommes limités à l'étude de la susceptibilité magnétique entre 300°K et 1000°K car l'interprétation des résultats dans le domaine biphasé exige au préalable une grande connaissance des propriétés magnétiques de Pu^{+3} dans chacune des

phases. Les courbes expérimentales $\chi = f(T)$ sont imprécises car la susceptibilité des échantillons est faible et de l'ordre de grandeur de celle du container. Malgré tout elles mettent en évidence :

- pour $0,50 < x < 0,30$, la susceptibilité décroît régulièrement (fig.24).
- pour $0,30 < x < 0,10$, la susceptibilité magnétique est pratiquement constante et égale à celle de PuO_2 jusqu'à une température t_A ; au-delà, la susceptibilité décroît lorsque croît la température (fig.25).

III.1.2.4.2. Essai d'interprétation qualitatif.

Les oxydes sous-stoechiométriques sont des semi-conducteurs à forte résistivité [39] ; l'équilibre des charges permet d'écrire que PuO_{2-x} a la composition $2x \text{ Pu}^{+3} (1-2x) \text{ Pu}^{+4} \text{O}_{2-x}$. Ce bilan en "ions Pu^{+3} et Pu^{+4} " est indépendant des phases en présence ; leur pourcentage est imposé par la valeur de x . L'existence de moments magnétiques à haute température peut être associée à :

- la présence d'ions Pu^{+3} qui, avec un multiplet fondamental $J = 5/2$, ne peuvent pas avoir un blocage total du moment magnétique par le champ cristallin d'après le théorème de Kramers. Cependant nous verrons dans le prochain chapitre que dans le cas de PuS un effet de Van Vleck peut rendre la susceptibilité magnétique pratiquement indépendante de la température dans un certain domaine de température allant de 300°K à 1000°K .
- la présence "d'ions Pu^{+4} " magnétiques du fait d'un environnement local qui n'a pas la symétrie cubique $c f c$ à cause de la présence de lacunes bien que la symétrie globale du réseau soit cubique.

Dans ces conditions, il paraît raisonnable de relier le changement de pente dans les courbes de susceptibilité à $t = t_A$ au passage du domaine biphasé au domaine monophasé avec des effets de champ cristallin différents dans ces deux domaines. Cette hypothèse implique que dans le domaine biphasé les deux phases aient une susceptibilité magnétique constante entre 300°K et t_A , c'est-à-dire que :

- $\text{PuO}_{1,98}$ doit avoir une susceptibilité constante entre 300°K et t_A .
- $\text{PuO}_{1,52}^\alpha$ doit avoir une susceptibilité constante entre 300°K et 620°K .
- $\text{PuO}_{1,61}$ doit avoir une susceptibilité constante entre 620°K et t_A .

Il en résulte deux conséquences directes :

- c'est la phase β de Pu_2O_3 , dont la susceptibilité décroît avec la température entre 300°K et 1200°K (paragraphe III.1.2.3.).
- les effets de champ cristallin étant différents dans $\text{PuO}_{1,61}$ et PuO_{2-x} , $\text{PuO}_{1,61}$ n'a pas la même structure cristallographique que PuO_{2-x} c.f.c. et il doit donc exister un domaine biphasé $\text{PuO}_{1,61}$ - PuO_{2-x} .

Notons que cette hypothèse est en accord avec le fait que nous n'observons qu'un seul changement de phase ; elle conduit à proposer une forme de diagramme qui rejoint celle proposée par Blanck 48 . Cependant elle n'est qu'une hypothèse qui demande de nombreuses autres expériences pour être validée.

Notons enfin que les températures de changement de phases (fig.12) ainsi déterminées ne sont pas en très bon accord avec celles données par le diagramme ; cet écart peut être imputé à l'ignorance de la composition exacte de nos composés et peut être à des retards de transformations.

III.1.3. Conclusion.

Mis à part le cas de PuO_2 , l'analyse des susceptibilités magnétiques des oxydes se révèle complexe, pour plusieurs raisons :

- difficulté d'obtenir des composés bien définis,
- diagramme Pu-O incertain,
- moment variable avec la température de "l'ion Pu^{+3} " en présence de champ cristallin.

Pour continuer ce travail, nous avons envisagé de faire deux mesures de susceptibilité magnétique sur :

- les solutions solides $(1-2x) \text{Th}^{+4} 2x \text{Pu}^{+3} \text{O}_{2-x}$ monophasées dans un grand domaine de température ; Th^{+4} n'a pas d'électrons f, donc, quelle

que soit la structure cristalline, il ne porte pas de moments magnétiques et il est ainsi possible d'étudier l'évolution du moment magnétique de Pu^{+3} en fonction du taux de lacunes.

- les composés CeO_{2-x} définis, de structure cubique ou pseudo-cubique. Le système CeO_{2-x} est comparable au système PuO_{2-x} mais il est plus facile à étudier, car Ce^{+4} a un moment magnétique nul ; la susceptibilité magnétique de Ce^{+3} suit une loi de Curie Weiss et l'action du champ cristallin cubique sur Ce^{+3} est bien connue. Nous pourrions ainsi relier le nombre "d'ions Ce^{+3} " au taux de lacunes. En fait, il ne s'agit que d'une étude comparative car la couche 4f, plus interne, est moins sensible au "champ cristallin que la couche 5f.

III.2. Etude des propriétés magnétiques des sulfures de plutonium.

III.2.1. Données sur la structure cristallographique de ces sulfures et problème des valences dans ces composés.

III.2.1.1. Discussion du diagramme Pu-S.

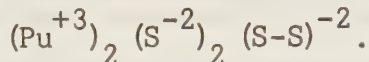
Le diagramme Pu-S (fig.13) donné par J.P. MARCON [27] montre l'existence de nombreux composés définis qui sont PuS , $\text{Pu}_3\text{S}_4 \gamma$, $\text{Pu}_5\text{S}_7 \beta$, $\text{Pu}_2\text{S}_3 \alpha$, $\text{PuS}_{1,9}$, PuS_2 . Ils présentent les caractéristiques cristallographiques suivantes :

Composés	Structure	Paramètres Å	Distances moyennes calculées en Å			Stabilité thermique
			Pu-Pu	Pu-S	S-S	
PuS	c.f.c. (NaCl)	$a = 5,540$	3,91	2,77	3,91	$T_f = 2350^\circ\text{C}$
$\text{Pu}_3\text{S}_4 \gamma$	c (type Th_3P_4)	$a = 8,4155$	3,81	2,92	>3,50	$T_f = 1820^\circ\text{C}$
$\text{Pu}_5\text{S}_7 \beta$	quadratique	($a = 14,90$ ($c = 19,78$				se dissocie en $\text{Pu}_3\text{S}_4 \gamma + \text{S}$ à 1550°C
$\text{Pu}_2\text{S}_3 \alpha$	orthorombique (Pnma)	($a = 3,92$ ($b = 7,37$ ($c = 15,65$	?	?	?	se dissocie en $\text{Pu}_5\text{S}_7 \beta + \text{S}$ à 1100°C
$\text{PuS}_{1,9}$	quadratique type Fe_2As	($a = 3,94$ ($c = 7,96$	3,94	2,92	2,78	se dissocie en $\text{Pu}_2\text{S}_3 \alpha + \text{S}$ à 600°C
PuS_2	mono clinique $\text{P}_2 1/a$	($a = 7,96$ ($b = 3,98$ ($c = 7,96$ $\beta = 90^\circ$	3,98	2,90	2,30 2,98 3,20	se dissocie en $\text{PuS}_{1,9}$ à 500°C

$\text{Pu}_3\text{S}_4 \gamma$ et $\text{Pu}_5\text{S}_7 \beta$ possèdent des domaines d'homogénéité importants qui sont respectivement Pu_3S_4 - Pu_2S_3 - ξ pour $T > 1550^\circ\text{C}$ et Pu_5S_7 - Pu_2S_3 - ξ pour $T < 1500^\circ\text{C}$.

III.2.1.2. "Valences" supposées du plutonium dans ces composés.

- Cas de PuS_2 - $\text{PuS}_{1,9}$. Les études cristallographiques et chimiques de ces deux composés montrent l'existence d'une liaison S-S courte, fortement covalente, car la distance expérimentale $\text{S-S} = 2,30 \text{ \AA}$ est très proche de la distance S-S covalente : $2 R_{\text{cov}}^{\text{S}} = 2,12 \text{ \AA}$. La présence de chaînes S-S a conduit à proposer pour PuS_2 la formule :



- Cas de $\text{Pu}_2\text{S}_3 \alpha$. $\text{Pu}_2\text{S}_3 \alpha$ est isomorphe avec les sesquisulfures de terres rares cériques, où figure "l'ion Ln^{+3} " ; et la présence de "l'ion Pu^{+3} ", qui est plus stable que "l'ion Pu^{+4} ", semble probable du fait de l'équilibre exact des charges ioniques $2 \text{ Pu}^{+3} - 3 \text{ S}^{-2}$.

- Cas de $\text{Pu}_3\text{S}_4 \gamma$ et de PuS . L'absence de composés connus, et particulièrement d'halogénures et d'oxydes, où le plutonium a la valence 2, rend improbable l'existence de celle-ci dans ces composés.

J.P. MARCON [27] a montré que si la "valence 4 du plutonium" existe dans un sulfure de plutonium, le composé correspondant doit être instable or PuS est stable jusqu'à la fusion. La "valence trois" du plutonium dans PuS est donc la plus probable.

III.2.2. Résultats expérimentaux.

III.2.2.1. Caractéristiques de nos échantillons.

Toutes les teneurs sont données en poids.

PuS

- teneur théorique en soufre : 11,83 %
- teneur en soufre mesurée avec corrections en oxygène et azote : 11,76 %
- teneur en oxygène : 1250 ppm
- teneur en azote : 225 ppm

Pu_3S_4

- teneur théorique en soufre : 15,17 %
- teneur en soufre mesurée avec correction d'oxygène : 15,07 %
- teneur en oxygène : 1400 ppm
- teneur en azote : < 50 ppm

PuS_2 et Pu_2S_3 sont obtenus directement à partir des éléments et la valeur du paramètre cristallin confirme la composition du produit obtenu.

Les dosages en N_2 et O_2 n'ont pas été effectués car ces composés perdent du soufre à haute température et risquent de contaminer le chromatographe.

III.2.2.2. Résistivités de PuS et Pu_3S_4 .

Nous avons mesuré les résistivités de PuS et Pu_3S_4 (fig.17) ; nous n'avons pas pu le faire pour les autres sulfures car ils se décomposent avant frittage dans les conditions de travail.

Dans le cas de PuS, la gamme de température explorée s'étend de 4°K à 1400°K . Les résultats obtenus à haute température concordent avec ceux de Kruger et Moser [49]. La résistivité décroît exponentiellement quand la température croît et l'énergie d'activation est $0,21 \text{ eV}$ dans le domaine $300^\circ < T < 1000^\circ\text{K}$; cette résistivité vaut $2600 \mu\Omega\text{cm}$ à 25°C . Cependant à basse température la résistivité observée est très inférieure à la résistivité intrinsèque correspondant à l'énergie d'activation $0,21 \text{ eV}$ et PuS n'est peut-être pas un vrai semi-conducteur.

Le composé Pu_3S_4 montre à haute température un caractère semi-conducteur plus marqué.

III.2.2.3. Nature des liaisons.

- Cas de Pu_2S_3 α ou γ .

La formule chimique et la distance atomique Pu-S qui vaut expérimentalement $2,92 \text{ \AA}$ et qui correspond à la distance $\text{Pu}^{+3}-\text{S}^{--}$ dans un modèle de sphères dures confirme la trivalence du Pu dans ce composé.

- Cas de PuS et Pu_3S_4 .

Il n'est pas possible d'envisager une liaison ionique sans utiliser la valence 2 du plutonium ; or elle n'a jamais été rencontrée. Il existe probablement des électrons qui ne sont liés à aucun site et qui se

comportent comme des électrons libres. Dans le cas où le plutonium serait trivalent, il y en aurait 1 pour PuS et $1/3$ pour Pu_3S_4 par atome de Pu. Cet effet de délocalisation est d'ailleurs prouvé par les distances Pu-S inférieures à la distance $\text{Pu}^{+3}\text{S}^{-2}$ théorique : $2,90 \text{ \AA}$, elle vaut seulement $2,77 \text{ \AA}$ dans PuS . Ces électrons non liés ne se comportent pas en électrons de type métallique car la résistivité est de type semi-conducteur. Cependant, par des considérations d'ordre chimique, J.P. MARCON [27] a montré l'existence d'ions Pu^{+3} "ce qui correspond à une couche incomplète $5f^5$.

Nous pensons que, compte tenu :

- du caractère non métallique de la résistivité,
- des grandes distances Pu-Pu vis-à-vis du rayon de la couche $5f$,
- de l'électronégativité relativement forte de S^{-2} ,

ces électrons se comportent comme des électrons liés sur les sites de Pu ; nous allons essayer de le vérifier par l'étude de la susceptibilité magnétique.

III.2.2.4. Susceptibilités magnétiques des sulfures de plutonium.

III.2.2.4.1. Description des résultats.

Les susceptibilités moléculaires des sulfures corrigées du diamagnétisme des ions Pu^{+3} , S^{-2} , S-S^{-2} sont représentées sur les fig.26 et 28.

Les courbes $\chi = f(T)$ à basse température diffèrent beaucoup des courbes de susceptibilités de :

- Pu^{+3} libre calculée exactement
- Pu^{+4} libre calculée grossièrement en ne tenant compte que du multiplet fondamental, sans terme de Van Vleck, dans l'approximation de Russel Saunders.

Il est impossible de les analyser par une simple loi de Curie Weiss même en retranchant un χ_0 paramagnétique constant. Les susceptibilités deviennent pratiquement indépendantes de la température à haute température, PuS accuse même un léger minimum à la température ambiante. Ces phénomènes rappellent ceux que présente Pu_2O_3 .

Toutes les phases présentent un point de transition anti-ferromagnétique à une température de Néel de :

Composés	T_N
PuS	4,5°
Pu_3S_4	10°
$Pu_2S_3 \alpha$	7°
PuS_2	15°

PuS_2 commence à se dissocier vers 500°C en $PuS_{2-x} + S$ ce qui correspond à un changement de pente observé sur la courbe. A titre de comparaison, nous avons étudié la susceptibilité magnétique de US (fig.29), elle présente un point de Curie ferromagnétique à 180°K décelé par diverses autres mesures physiques [50]. Au-delà de 180°K, la courbe $\chi = f(T)$ corrigée d'un χ_0 approprié égal à 245.10^{-6} uem/mole suit une loi de Curie Weiss. Le moment expérimental vaut alors 2,31 β très différent du moment de l'ion libre U^{+3} 3,77 β ou U^{+4} 3,74 β .

III.2.2.4.2. Calcul de la susceptibilité magnétique de PuS.

Justification de ce calcul.

Au cours de l'étude de la susceptibilité magnétique de PuO_2 nous avons trouvé qu'il existait un champ cristallin très fort qui bloquait le moment total jusqu'à plus de 1000°K. Dans le même esprit nous avons essayé d'expliquer les écarts entre la susceptibilité des sulfures et celle des "ions Pu^{+3} " libres par un effet de champ cristallin.

Nous avons fait cette étude sur PuS car il a :

- une température de Néel très basse
- une température paramagnétique θ_p faible en valeur absolue qui justifiera l'approximation des moments magnétiques indépendants
- une décomposition connue des niveaux par le champ cristallin.

Calculs et comparaison avec les résultats expérimentaux.

En présence d'un ensemble de charges négatives de symétrie octaédrique, le niveau $J = 5/2$ se décompose en un doublet fondamental r_7 et un quadruplet r_8 d'énergie élevée. En supposant que le champ cris-

tallin ne couple pas le niveau $J = 5/2$ avec le niveau supérieur $J = 7/2$, approximation médiocre comme nous le verrons plus loin, les moments magnétiques des niveaux r_7 et r_8 se calculent facilement comme nous l'avons fait dans le chapitre précédent : $p_{r_7} = 0,60 \beta$, $p_{r_8} = 1,02 \beta$. Le niveau $J = 7/2$ se décompose en r_6 fondamental $p = 2,12 \beta$, et r_7 $p = 1,61 \beta$, et en r_8 . La contribution à la susceptibilité magnétique de Curie Weiss de chaque niveau est égale à $\frac{N p^2 \beta^2}{3 K T}$ X facteur de population $P_{J,r}$. Aux basses températures seul le niveau r_7 de $J = 5/2$ est peuplé.

L'accord est bon de $4^\circ K$ à $400^\circ K$ entre la susceptibilité de PuS et une courbe théorique donnée par la susceptibilité magnétique du niveau ($J = 5/2, r_7$) majorée d'une susceptibilité magnétique de Van Vleck constante, égale à 300.10^{-6} uem/mole, soit :

$$\chi = 300.10^{-6} + \frac{N p^2 \beta^2}{3 K T} \quad \text{avec } p = 0,60 \beta.$$

Nous pouvons essayer de justifier ces 300 uem/mole. Si nous plaçons le niveau r_8 à $1000^\circ K$, le terme de Van Vleck, qui correspond à une légère modification des fonctions d'ondes de r_7 par le champ magnétique, est essentiellement dû à un couplage $r_7 - r_8$. A $0^\circ K$, il est égal dans ces conditions à 262.10^{-6} uem/mole, avec les approximations précédentes. L'ordre de grandeur est donc respecté.

A plus haute température la susceptibilité magnétique peut s'écrire :

$$= \left[300.10^{-6} + \chi_{cw}(J=5/2, r_7) \right] P_{5/2, r_7} + \left[500.10^{-6} + \chi_{cw}(J=5/2, r_8) \right] P_{5/2, r_8}.$$

Ce terme de Van Vleck 500.10^{-6} uem/mole est une valeur empirique qui donne un bon accord avec la courbe expérimentale (fig. 28).

Discussion.

La forme de la courbe de PuS peut donc s'expliquer à l'aide d'un effet de champ cristallin sur "l'ion Pu^{+3} ". Malgré tout, la susceptibilité magnétique réelle doit être plus compliquée que celle donnée par la formule précédente ; en effet :

- le champ cristallin ne peut être considéré comme une faible perturbation appliquée aux niveaux $J = 5/2$ et $J = 7/2$, car $\Delta E_{5/2 - 7/2} = 4700^\circ\text{K}$ et $\Delta E_{r_7 - r_8}^{5/2} = 1000^\circ\text{K}$. Il y a un certain mélange dont nous n'avons pas tenu compte, car le calcul des éléments de matrice $\langle 5/2 | \text{champ cristallin} | 7/2 \rangle$ est très compliqué.

- nous avons négligé les contributions des niveaux excités issus de $J = 7/2$ ($\sim 20 \cdot 10^{-6}$ uem/mole à 1000°K) faibles devant les approximations précédentes.

De toute façon, le moment magnétique de basse température paraît très voisin de celui du niveau fondamental ($J = 5/2, r_7$) de "l'ion Pu^{+3} " en présence d'un système octaédrique de charges négatives ; il est beaucoup plus faible que celui de " Pu^{+3} libre" à basse température ($p = 1,23 \beta$) ; il est aussi très différent de celui de " Pu^{+4} libre" ($2,9 \beta$) et de Pu^{+4} en présence d'un champ cristallin octaédrique ($p_{r_1} = 0$ et $p_{r_5} = 2,1 \beta$, $p_{r_4} = 0,42 \beta$).

Nous concluons donc que l'hypothèse de la trivalence du plutonium et de l'existence d'un champ cristallin de l'ordre de 1000°K permet une bonne analyse de la susceptibilité magnétique de PuS mais ne rend pas compte de la participation des électrons de valence non liés.

Cas des autres sulfures de Pu et de Pu_2O_3 .

Une étude similaire aurait pu être faite sur Pu_3S_4 , $\text{Pu}_2\text{S}_3 \alpha$, PuS_2 , Pu_2O_3 , mais la mauvaise connaissance de la décomposition des niveaux par le champ cristallin dans PuS_2 et $\text{Pu}_2\text{S}_3 \alpha$ et l'apparition d'une forte température paramagnétique dans Pu_3S_4 et Pu_2O_3 rendent le calcul très difficile.

De toute façon les courbes de susceptibilités magnétiques de Pu_3S_4 , de Pu_2O_3 et de PuS_2 (fig.26) sont très voisines de celle de PuS et doivent correspondre à une configuration $5f^5$ (valence trois du Pu) soumise à un champ cristallin du même ordre de grandeur que dans PuS.

Pu_2S_3 α présente un comportement légèrement différent. La courbe $\chi^{-1}(T)$ est représentée sur la fig.27. On voit qu'entre 10°K et 25°K le moment magnétique est de l'ordre de 0,56 β et que ce moment augmente très fortement à plus haute température. Ceci peut sans doute s'expliquer par une décomposition du niveau $J = 5/2$ par le champ cristallin donnant des niveaux distants de 100°K environ (dans une symétrie orthorombique le multiplet $J = 5/2$ se décompose en trois doublets). Au-dessus de 200°K, le moment est de 2,06 β avec un θ_p égal à - 650°K ; ce moment étant plus fort que celui de Pu^{+3} 1,23 β , il ne s'agit sûrement pas d'un terme de Curie Weiss pur.

Un autre argument pour rejeter des configurations à nombre pair d'électrons f est donné par le théorème de Kramers. En effet nous n'avons jamais observé de blocage total du moment total dans ces composés (par opposition à PuO_2) ce qui implique l'absence de singulets fondamentaux d'autant que le champ cristallin dans des composés ayant une symétrie plus basse que le cubique a pour effet de lever encore plus la dégénérescence des niveaux.

Nous attribuerons donc la valence trois au plutonium dans ces sulfures.

Cas de US.

- US a aussi une structure cubique type NaCl, il est donc intéressant de comparer ses propriétés physiques à celles de PuS.

- US a une résistivité métallique [51] [52] .

- son moment magnétique mesuré est 2,31 β très proche du niveau r_6 de $J = 9/2$ de U^{+3} en présence du champ cristallin ($J = 9/2$ se décompose en un doublet r_6 et deux quadruplets r_8^I et r_8^{II} en champ cubique CaF_2). Si le champ vu par U^{+3} est dû essentiellement aux charges portées par les soufres seuls r_6 et r_8^{II} peuvent être fondamentaux : $p_{r_6} = 2,41 \beta$, $p_{r_8^{II}}$ varie avec x entre 2,50 et 3,41 β .

- l'analyse de la chaleur spécifique au voisinage du point de Curie, mesurée par Westrum [50] permettra de distinguer entre ces deux cas ; en effet l'entropie magnétique S associée à la transformation magnétique ordre désordre est égale à $R \log (2J'+1)$ où $2J'+1$ est la dégénérescence du niveau fondamental. Ce passage se traduit par une anomalie Δ dont l'aire est égale à cette entropie. Westrum a mesuré sur ses courbes $S = 1,62 \pm 0,2$ cal/d°K/mole. Un doublet donne $S = 1,38$ et un quadruplet $S = 2,76$, r_6 est donc le niveau fondamental.

- le moment mesuré dans la région ordonnée à 4°K vaut $1,05 \beta$ [53] (seul le niveau fondamental du doublet est peuplé car le ferromagnétisme agit comme un énorme effet Zeeman et lève la dégénérescence de r_6). Calculé à partir de g de r_6 , $p = 1,3 \beta$. Cette différence $1,3 - 1,05$ s'explique par le fait que nous avons traité cet effet Zeeman en perturbation alors qu'en réalité il mélange un peu les niveaux

- US a un gros γ de chaleur spécifique électronique : $18,4$ millijoules/d°²/mole, ce qui indique la présence de bandes très étroites partiellement 5 f chevauchant le niveau de Fermi. Les électrons 5 f ne sont donc pas très liés dans US. Mais le bon accord dans les propriétés magnétiques et le fait que NpS et PuS sont semi-conducteurs indiquent que les niveaux 5 f sont probablement presque pleins et que les électrons 5 f sont très peu délocalisés.

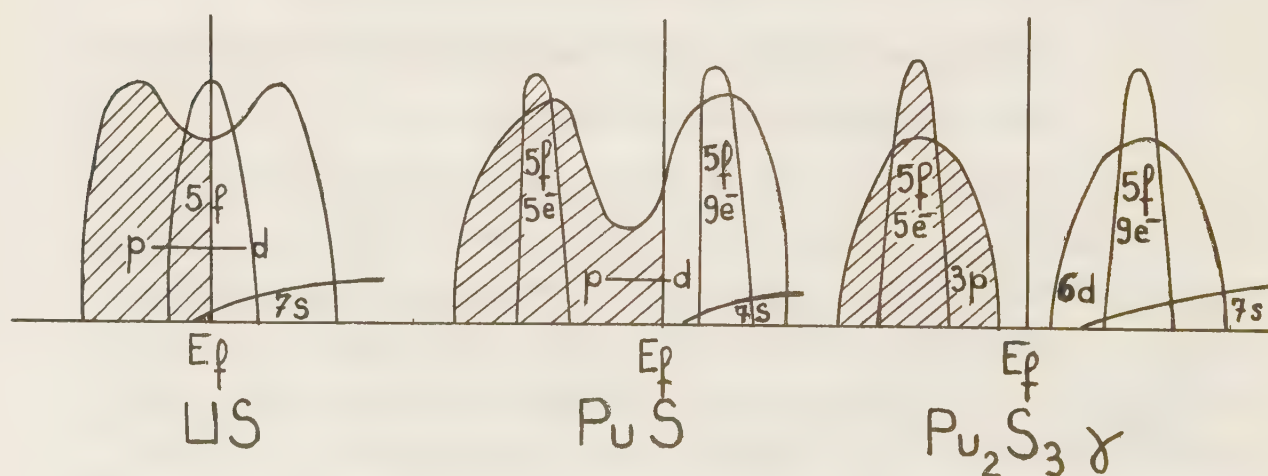
III.2.2.4.3. Schéma des structures électroniques proposé pour les sulfures d'uranium et de plutonium.

Des premiers calculs de bandes ont été effectués sur les composés métalloïdiques de métaux de transition, essentiellement ceux de titane par MM. COSTA [54] et ERN [55]. Quelques conclusions qualitatives peuvent être tirées de leurs résultats mais remarquons que l'ion S^{-2} est plus gros que celui des métalloïdes étudiés par ERN donc que la liaison métal-métal est moins importante. Dans ces composés les électrons de valence sont essentiellement des électrons s et d issus du métal et

des électrons p issus du métalloïde. Les calculs montrent que les états s sont très dépeuplés et que les états d et p gagnent ces électrons. La liaison métal-métal due aux états d de ces métaux est forte, comme dans les métaux purs de transition, ainsi que la liaison métal-métalloïde associée à une hybridation d-p (électron d du métal et électron p du métalloïde). Ces liaisons ont un caractère directionnel assez marqué ce qui explique que l'on ait pu parler de liaisons covalentes. Lorsque l'électro-négativité du métalloïde croît, la large bande de liaison d-p a tendance à se séparer en deux parties, la partie inférieure a un caractère p très marqué et elle est pleine, ce qui correspond à l'augmentation de l'ion-icité du métalloïde.

Dans US, il est clair que le niveau de Fermi coupe à la fois une bande très étroite f et une bande de conduction.

Dans PuS, la chaleur spécifique électronique n'est pas connue, cependant la résistivité montre qu'il n'y a pas de véritables bandes de conduction : les états 7s sont rejetés au-dessus du niveau de Fermi. Le problème de savoir si la résistivité est finie ou infinie au zéro absolue, c'est-à-dire si oui ou non le niveau de Fermi coupe une bande étroite d, reste posé. En négligeant les hybridations nous proposons à titre provisoire les trois schémas suivants :



III.2.3. Quelques considérations sur les sulfures mixtes $(U_x Pu_{1-x})S$.

US est conducteur métallique et ferromagnétique, PuS est semi-conducteur et antiferromagnétique ; il nous a donc paru intéressant de chercher si les propriétés de conduction et les propriétés de couplage magnétique étaient corrélées. Nous avons donc étudié les solutions solides $(U_x Pu_{1-x})S$.

III.2.3.1. Nos échantillons.

US et PuS ont même structure cristalline c.f.c. type NaCl ; ils se mettent en solution solide pour toutes les valeurs du rapport U/Pu [27] (les paramètres de US $a = 5,49$ et de PuS $a = 5,540 \text{ \AA}$ sont peu différents).

Les échantillons étudiés : $(U_{0,17} Pu_{0,83})S$, $(U_{0,33} Pu_{0,67})S$, $(U_{0,50} Pu_{0,50})S$, $(U_{0,67} Pu_{0,33})S$, $(U_{0,83} Pu_{0,17})S$, montrent aux rayons X une seule phase $MS_{1,00}$ et une bonne diffusion. Le paramètre cristallin correspondant à cette phase suit la loi de Végard des mélanges US-PuS.

III.2.3.2. Résistivités et susceptibilités magnétiques de ces composés.

III.2.3.2.1. Résistivités.

US est conducteur métallique et présente un fort terme de résistivité magnétique au-dessus du point de Curie. Nous avons déjà parlé de la résistivité semi-conductrice de PuS. Les résistivités de $(U_x Pu_{1-x})S$ à hautes températures sont données sur la fig.20 et celles de $(U_{0,33} Pu_{0,67})S$ et de $(U_{0,67} Pu_{0,33})S$ à basse température sur les fig.18 et 19.

L'addition de 33 % de PuS fait disparaître le caractère purement métallique de US. Nous observons une anomalie dans la pente à $90^\circ K$, point d'ordre magnétique, mais contrairement aux métaux habituels, la résistivité augmente à basse température ; cette variation ne se fait pas d'une façon exponentielle comme dans un semi-conducteur ; ceci peut être dû à une modification de la structure de bande sous l'action du champ moléculaire dans la zone ordonnée. La résistivité au-dessus de ce point est indépendante de la température. Remarquons qu'une telle allure de courbe se retrouve dans d'autres composés tels que PuC.

Pour $(U_{0,33}Pu_{0,67})S$, la résistivité à basse température ressemble à celle de PuS et nous n'avons observé aucune anomalie au point d'ordre magnétique.

L'analyse des courbes de résistivité à haute température montre que la partie exponentielle de la courbe est de plus en plus étroite pour des compositions allant de PuS à US ; l'énergie d'activation correspondante est constante de PuS à $(U_{0,33}Pu_{0,67})S$, elle est évaluée à 0,12 eV pour $(U_{0,50}Pu_{0,50})S$ et devient négligeable pour $(U_{0,67}Pu_{0,33})S$.

III.2.3.2.2. Susceptibilités magnétiques (fig. 30 et 31).

Nous résumons les résultats en posant $x = \frac{U}{U + Pu}$ dans le tableau suivant, résumé des courbes

x %	θ_p	θ_c estimé	T_N	$C_{uem}/cgs \cdot 10^6$	Forme des couplages dominants
100	178	178	-	2480	ferromagnétique
83	142	142	-	2130	ferromagnétique
66	103	103	-	1680	ferromagnétique
50	56		5°	1400	antiferromagnétique
33	?	-	5°	?	antiferromagnétique
17	?	-	5°	?	antiferromagnétique
0	-	-	5°	165 (constante de Curie correspondant au niveau r_7)	antiferromagnétique

Au-dessus de la température de Curie, pour $100 > x > 50$, les constantes de Curie suivent une loi linéaire (fig.32), la droite correspondante passe par le point C_{US} et le point C_{PuS} calculée à partir de r_7 seulement. Pour $x = 33$ et 17 , il n'est pas possible de trouver une constante de Curie Weiss à cause d'un terme de Van Vleck très fort comme dans PuS. De plus l'échantillon $x = 17$ % montre une variation de la susceptibilité magnétique en fonction du champ preuve d'impuretés ferromagnétiques.

A ces constantes de Curie sont associées des températures paramagnétiques $\theta_p = nC$ où n est l'intégrale d'échange résultante des divers couplages. Elles suivent aussi une loi linéaire pour $x \gg 66\%$ (fig. 33), la droite correspondante passe par le point

$$\theta_{p_{US}} \text{ et } \theta_{p_{(U_{0,27} Pu_{0,73})S}}$$

extrapolé à 0°K. A partir de $x \leq 66\%$, ces températures paramagnétiques s'éloignent des températures de Curie et la transition s'étale sur plusieurs dizaines de degrés. Le rapport $\frac{\theta_p}{C}$ n'étant pas constant avec x , même dans la région $x \gg 66\%$, l'intégrale d'échange n varie avec x . US est ferromagnétique, PuS antiferromagnétique ; la forme des courbes de susceptibilité pour $x = 50\%$ et $x = 33\%$ et l'existence de deux sortes "d'ions U^{+3} , Pu^{+3} ", amènent à penser que les solutions solides $(U_x Pu_{1-x})S$ intermédiaires s'ordonnent ferrimagnétiquement avec l'existence de plusieurs sous-réseaux. Or pour un corps ferrimagnétique, la susceptibilité paramagnétique suit très mal une loi de Curie Weiss, elle est beaucoup mieux représentée par la formule :

$$\frac{1}{x} = \frac{C}{T} + \frac{1}{\chi_o} - \frac{\sigma}{T-\theta}$$

la connaissance de C , χ_o , σ et θ permet de déterminer les différentes intégrales d'échange. Nous avons essayé d'analyser de cette façon-là la courbe correspondant à $x = 33\%$, mais la constante de Curie C déduite est dix fois plus forte que celle obtenue par la loi des mélanges. Comme dans PuS, le terme de Van Vleck est très fort et la susceptibilité paramagnétique ne suit pas une simple loi de Curie Weiss.

III.3. Propriétés magnétiques des carbures et nitrures de plutonium.

III.3.1. Données sur la structure cristallographique et électronique des carbures et nitrures de plutonium.

III.3.1.1. Discussion des diagrammes et données cristallographiques.

III.3.1.1.1. Système Pu-C.

L'analyse du diagramme Pu-C (fig. 14) montre l'existence de plusieurs phases. Nous reproduisons ici le tableau donné par R. PASCARD [28] où figurent les différentes phases stables à la température ordinaire et leurs paramètres cristallins lorsque la teneur en carbone est comprise entre 38 et 50 atome %.

% at.C	Phases en présence	Structures	Paramètres Å
50	$\text{PuC}_{1-x} + \text{Pu}_2\text{C}_3$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{PuC}_{1-x} : \text{CFC type NaCl} \\ \text{Pu}_2\text{C}_3 : \text{C.C. groupe } I\bar{4}3d \\ \text{isomorphe de } \text{U}_2\text{C}_3 \text{ [56]} \end{array} \right.$	$a = 4,977_7 \pm 0,0003$ $a = 8,928_7 \pm 0,0004$
48	$\text{PuC}_{1-x} + \text{Pu}_2\text{C}_3$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{PuC}_{1-x} \\ \text{Pu}_2\text{C}_3 \end{array} \right.$	$a = 4,976_8 \pm 0,0005$ $a = 8,129_1 \pm 0,0003$
46	PuC_{1-x} quasi pur	PuC_{1-x}	$a = 4,968_1 \pm 0,0003$
X	limites du domaine d'existence de PuC_{1-x} mal définies		
40	(?) + traces de Pu	Raies floues de PuC_{1-x}	$a = 4,968_5 \pm 0,0005$
<40	(?) + Pu	Raies floues de PuC_{1-x}	$a = 4,968_4 \pm 0,0007$

Au-dessus de 1700°C apparaît un autre composé défini PuC_2 de structure tétragonale type CaC_2 avec les paramètres $a = 3,63 \text{ Å}$ et $c = 6,094 \text{ Å}$.

PuC_{1-x} est un monocarbure cubique à faces centrées, déficitaire en carbone, dont le domaine d'existence est compris entre les deux teneurs en carbone $C = 48 \text{ at.}\%$ et $C = 46 \text{ at.}\%$ soit $\text{PuC}_{0,92}$ et $\text{PuC}_{0,88}$. Ces limites varient d'ailleurs quelque peu suivant les auteurs [57] du fait de la grande influence des impuretés : O_2 et N_2 . La valeur maximum

de x dépend fortement de la température. Remarquons que PuC stoechiométrique n'existe pas alors que Pu_2C_3 ne présente pas d'écart à la composition stoechiométrique. La structure de Pu_2C_3 , isomorphe de U_2C_3 [56] montre l'existence de paires d'atomes C-C distants de $1,40 \text{ \AA}$.

III.3.1.1.2. Système PuN.

Il n'existe qu'un seul composé défini PuN isomorphe d'UN, de structure CFC type NaCl, de paramètre cristallin $4,9050 \text{ \AA}$ [31]. La trempe à 1000°C de différents échantillons montre que le paramètre peut varier légèrement ce qui pourrait correspondre à un faible domaine d'existence de PuN_{1+x} à haute température.

III.3.1.1.3. Existence de composés mixtes de Pu avec C, O, N, H.

Pu-C-O.

Lors de l'addition d'oxygène au composé $\text{PuC}_{1-x} + \epsilon \text{ Pu}$ [58] le paramètre cristallin de PuC augmente fortement jusqu'à une concentration égale à 20 % d'atomes d'oxygène puis décroît normalement. Ceci s'explique en admettant que l'oxygène commence par boucher toutes les lacunes avant de se substituer au carbone. La limite de solution solide est atteinte pour une concentration de 78 % d'atomes d'oxygène.

Pu-N-O.

La dissolution d'oxygène dans PuN est difficile ; les oxynitrides ont un faible domaine d'existence limité à quelques pour cent de "PuO" dans PuN.

Pu-C-N.

La solution solide $\text{PuC}_{1-x}\text{N}_x$ a un domaine d'existence compris entre $1 \gg x \gg 0,75$ [59]. Le paramètre cristallin de $\text{PuC}_{1-x}\text{N}_x$ se déplace sur une ligne joignant le paramètre cristallin extrapolé à $x = 0$ de PuC_{1-x} et celui de PuN. Dans la région proche de PuC_{1-x} la courbe est incomplète et ne permet pas de savoir si l'azote bouche les lacunes ou se substitue au carbone.

Pu-C-N-O.

La solubilité de l'oxygène dans les phases (Pu,C,N) est intermédiaire entre la solubilité de l'oxygène dans PuC_{1-x} et dans PuN.

Pu-C-H.

Il est aussi possible de boucher les lacunes dans PuC_{1-x} par de l'hydrogène. G. LOBIER [29] a montré que dans ThC_{1-x} , l'hydrogène se place dans les sites octaédriques lacunaires de ThC_{1-x} et dans les sites tétraédriques voisins de la lacune. Il en est vraisemblablement de même dans PuC_{1-x} . Ces composés gardent une structure CFC avec une contraction du paramètre par addition d'hydrogène. Ils sont monophasés jusqu'à des concentrations en hydrogène supérieures à 0,89 c'est-à-dire cinq hydrogènes par lacune.

III.3.1.1.4. Carbures mixtes (U,Pu)C.

UC et PuC_{1-x} sont isomorphes, leurs paramètres cristallins sont très voisins. La courbe des paramètres des solutions solides UC-PuC [59] montre qu'elles sont déficitaires en carbone pour $1 \leq \frac{\text{Pu}}{\text{U} + \text{Pu}} \leq 0,7$ au-delà elles ne sont plus guère lacunaires. Un excès de carbone fait précipiter la phase M_2C_3 .

III.3.1.2. Problème des valences du plutonium dans ces composés.

Nous avons comparé les distances Pu-X obtenues expérimentalement à partir des paramètres cristallins avec deux types de modèles de sphères dures :

- modèle ionique avec les rayons ioniques suivants [36] [37] :

$$R_{\text{C}}^{-4} = 2,60 \text{ \AA} \quad R_{\text{Pu}}^{+4} = 0,93 \text{ \AA}$$

$$R_{\text{N}}^{-3} = 1,71 \text{ \AA} \quad R_{\text{Pu}}^{+3} = 1,08 \text{ \AA}$$

- modèle métallo-covalent avec les rayons suivants [24] :

$$R_{\text{C}} = 0,77 \text{ \AA} \quad R_{\text{Pu}\alpha} = 1,53 \text{ \AA}$$

$$R_{\text{N}} = 0,70 \text{ \AA} \quad R_{\text{Pu}\gamma} = 1,59 \text{ \AA}$$

$$R_{\text{Pu}\delta} = 1,65 \text{ \AA}$$

R_C et R_N étant les rayons covalents de C et N dans une liaison simple, R_{Pu} les rayons métalliques de Pu dans une structure CFC hypothétique à 25°C.

Composés	Distances théoriques dans un modèle		Distances Pu-X expérimentales
	ionique	métallo-covalent	
PuC	$Pu^{+4}C^{-4}$ 3,53 Å	$Pu\alpha C$ 2,30 Å $Pu\gamma C$ 2,36 Å $Pu\delta C$ 2,42 Å	2,49 Å
PuN	$Pu^{+3}N^{-3}$ 2,79 Å	$Pu\alpha N$ 2,23 Å $Pu\gamma N$ 2,29 Å $Pu\delta N$ 2,35 Å	2,45 Å
Pu_2C_3			2,46 - 2,57 - 2,79 Å

Pu_2C_3 est supposé exactement isomorphe de U_2C_3 .

Nous voyons que dans ces composés, la distance expérimentale Pu-X est comprise entre :

- la distance donnée par un modèle ionique comme dans les oxydes ou sulfures,
- la distance donnée par un modèle métallo-covalent comme dans certains carbures et nitrures de métaux de transition et de terres rares tels que TiC, UC, TiN, CdN, etc... [24] .

Ce dernier modèle se rapproche le plus des valeurs expérimentales surtout dans le cas des carbures. Il semble le plus probable car les actinides se placent entre les terres rares et les métaux de transition quant à la stabilité de la couche 5 f. L'écart à ce modèle peut s'expliquer par un nombre d'électrons f supérieur et mieux localisés que dans le plutonium métal, ces électrons supplémentaires écrantant fortement le potentiel du noyau vu par les électrons de liaison. C. DE NOVION [24] a estimé ainsi une valence comprise entre 3 et 4 dans ces composés, plus voisine de 3 dans PuN.

III.3.1.3. Résistivités des carbures et nitrures de plutonium.

R. LALLEMENT et P. COSTA [60][61] ont mesuré les résistivités électriques des PuC_{1-x} , PuN et Pu_2C_3 entre 4°K et 300°K (fig.21). MM. KRUGER et MOSER [49], P. COSTA et R. LALLEMENT [61] l'ont fait pour PuC_{1-x} entre 300°K et 1200°K. Ces expériences faites sur des échantillons de PuN et Pu_2C_3 frittés montrent une résistivité de type métallique de l'ordre de 600 $\mu\Omega\text{cm}$ à 25°C avec de faibles résistivités résiduelles. Les courbes s'incurvent fortement vers 120°K.

La résistivité de PuC_{1-x} montre un comportement tout-à-fait différent. Elle est constante de 100°K environ à 1300°K et vaut 250 $\mu\Omega\text{cm}$; en-dessous de 100°K, elle augmente fortement sans prendre l'allure semi-conductrice. La forte résistivité résiduelle dépend peu de la concentration en lacunes. Des mesures de susceptibilités magnétiques faites [62] sur ces mêmes échantillons montrent que la brisure dans la résistivité intervient à une température d'ordre magnétique. Cette situation se retrouve dans le composé $(\text{U}_{0,67}\text{Pu}_{0,33})\text{S}$; US est métallique, PuS semi-conducteur, il est donc probable que ce composé soit proche d'un semi-conducteur, il est permis de penser qu'il en est de même pour PuC . Remarquons que de fortes résistivités métalliques mais pratiquement indépendantes de la température s'observent dans TiO et VO [63].

Deux théories ont été avancées pour tenter d'expliquer cette forte résistivité résiduelle :

- influence des impuretés ou défauts sur l'orientation des moments magnétiques dans leurs voisinages en changeant localement la nature des couplages magnétiques [64] ce qui entraîne une résistivité résiduelle d'origine magnétique non nulle

- changement de la symétrie générale du réseau lié à l'apparition de l'ordre antiferromagnétique qui entraîne l'apparition de plans de Brillouin supplémentaires qui perturbent la surface de Fermi [65].

La première théorie a trouvé une très bonne application dans les alliages tels que Mn-Cr [66] et Cr-Fe [67], la deuxième rend très

bien compte des propriétés particulières de certains métaux de terres rares tel que l'Erbium [64] .

Ces deux théories avaient été en partie rejetées par P. COSTA et R. LALLEMENT dans le cas de PuC_{1-x} car :

- la forte variation de la constante de Curie avec la teneur en lacunes ne permet pas de considérer ce défaut comme une faible perturbation qui change localement la nature des couplages magnétiques

- l'existence de plans de Brillouin supplémentaires implique plus ou moins un ordre antiferromagnétique assez complexe ce qui n'est pas le cas dans PuC .

En fait ce problème n'est pas résolu, il semble quand même que l'ordre antiferromagnétique joue un rôle sur la résistivité à basse température.

III.3.1.4. Courbes de dilatation à basse température.

Nous signalons que JACQUEMIN [68] a trouvé une anomalie de dilatation dans PuN à 13°K et dans $\text{PuC}_{0,78}(\text{O},\text{N})_{0,12}$ vers 60°K sur des échantillons que nous étudierons plus loin.

III.3.1.5. Diffraction de neutrons.

GREEN et GONZALES [69] ont fait des mesures de diffraction de neutrons sur des composés $^{240}\text{PuC} (+ \epsilon \text{Pu}_2\text{C}_3)$. Ces mesures montrent une transition antiferromagnétique à 100°K et une structure magnétique tétragonale. Les spins sont orientés suivant les plans 1.0.0 avec une période a_0 égale au paramètre cristallin (fig. 16).

III.3.2. Résultats expérimentaux.

III.3.2.1. Caractéristiques de nos échantillons.

Composés (Formule globale)	ppm O ₂ en poids	ppm N ₂ en poids	Taux de lacunes	Paramètre Å
Pu C _{0,78} N _{0,04} O _{0,027} □ _{0,19}	1700	250	19 %	4,9680 ± 4.10 ⁻⁴
Pu C _{0,78} N _{0,07} O _{0,05} □ _{0,10}	3500	4400	10 %	4,9723 ± 5.10 ⁻⁴
Pu C _{0,88} N _{0,004} O _{0,019} □ _{0,10}	1245	210	10 %	4,9766 ± 5.10 ⁻⁴
Pu C _{0,86} N _{0,03} O _{0,03} □ _{0,08}	1870	1650	8 %	4,9732 ± 5.10 ⁻⁴
Pu ₂ C ₃	50	50	0	8,1269 ± 4.10 ⁻⁴
Pu N _{0,964} O _{0,036}	2000		0	4,9116 ± 6.10 ⁻⁴
Pu C _{0,81} H _{0,89}	?	?	?	4,984 ± 2.10 ⁻³
Pu C _{0,81} H _{0,43}	?	?	?	4,9915 ± 5.10 ⁻⁴
U _{0,85} Pu _{0,15} C _{0,97} N _{0,018} O _{0,016}	850	1100	0	4,9645 ± 5.10 ⁻⁴

Nos échantillons se sont révélés monophasés à la micrographie et à l'analyse aux rayons X sauf (U_{0,85} Pu_{0,15})C où la phase M₂C₃ est présente à 14 %.

III.3.2.2. Susceptibilités magnétiques des carbures et nitrures de Pu.

Nous avons mesuré les susceptibilités magnétiques de Pu₂C₃, PuN, PuC_{1-x} (N,O)□, PuC_{1-x} H_y et U_{0,85} Pu_{0,15} C sur les échantillons dont nous venons de donner les caractéristiques.

Pu₂C₃.

La susceptibilité magnétique de Pu₂C₃ dépend peu de la température ; elle vaut 490.10⁻⁶ uem/mole à 4°K et décroît lentement jusqu'à 380.10⁻⁶ uem/mole à 1000°K (fig. 34).

PuN.

Celle de PuN vaut 700.10^{-6} uem/mole à 6°K, elle passe par un maximum de 812.10^{-6} uem/mole à 12°K, puis décroît lentement jusqu'à 390.10^{-6} uem/mole à 1000°K (fig. 34). Elle s'écrit analytiquement sous la forme (fig. 35) :

$$\chi_{\text{uem/mole}} = 280.10^{-6} + \frac{0,144}{T + 200} \text{ pour } 12^\circ < T < 1100^\circ\text{K.}$$

PuC (N,O) □.

Ces composés montrent une très forte variation de la susceptibilité avec la température (fig. 36) et l'existence de minima et maxima beaucoup plus marqués que sur les courbes de Lam et al [70] .

Sur le tableau suivant, nous résumons les caractéristiques de ces courbes que nous avons analysées avec une loi de Curie Weiss

$$\chi = \chi_o + \frac{C}{T - \theta_p}$$

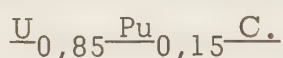
associée à un moment p, à des températures supérieures aux températures T_1 et T_2 correspondant aux maxima de susceptibilités avec $T_1 < T_2$.

Nature des échantillons	$\chi_o.10^6$ uem/mole	C cgs/mole	$\theta_{p \text{ exp}}$ °K	T_1 °K	T_2 °K	$p_{\text{exp.}}$ β
Pu C _{0,78} N _{0,004} O _{0,027} □ _{0,19}	370	0,212	54	24	64	1,29
Pu C _{0,88} N _{0,004} O _{0,019} □ _{0,10}	370	0,244	90	5	112	1,40
Pu C _{0,78} N _{0,07} O _{0,05} □ _{0,10}	350	0,212	38	6	55	1,22
Pu C _{0,86} N _{0,03} O _{0,03} □ _{0,08}	350	0,218	26	7	26	1,32

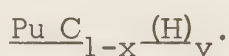
Le moment et la constante de Curie varient très peu avec la concentration en lacunes, oxygène et azote, contrairement aux résultats de P. COSTA et R. LALLEMENT. Il n'en est pas de même pour la température T_2 qui varie entre 26°K et 112°K pour un taux de lacunes variant de 8 % à 19 %. L'analyse de ces quatre courbes montre que la température T_2 semble décroître quand le taux de lacunes augmente comme l'ont indiqué LAM [70] et LALLEMENT [60] ; le bouchage des lacunes par l'oxygène

et l'azote a un effet très net sur la variation de cette température. L'autre température de transition T_1 varie moins avec les taux d'impuretés ou de lacunes.

Des mesures à 4°K n'ont montré aucune dépendance de la susceptibilité en fonction du champ et en fonction du temps, contrairement à Lam et al [70] ; cependant, pour atteindre le minimum de susceptibilité à l'hélium, il faut attendre plusieurs heures et la moindre élévation de température fait remonter très vite la susceptibilité. Cette variation très forte explique le temps très long de mise en équilibre thermique. Nous n'avons pas pu descendre plus bas en température à cause de la forme du cryostat.



$\text{U}_{0,85}\text{Pu}_{0,15}\text{C}$ a une susceptibilité paramagnétique pratiquement indépendante de la température entre 4°K et 300°K égale à $3,41 \cdot 10^{-6}$ uem/g à 300°K. La courbe accuse un léger maximum très étalé à 20°K environ (fig. 38).



L'introduction d'hydrogène dans le réseau de Pu C_{1-x} ne fait pas varier la constante de Curie mais change complètement la forme de la courbe à très basse température avec disparition des deux maxima (fig. 37). Après un refroidissement brusque jusqu'à l'hélium liquide, la susceptibilité croît, passe par un maximum très aigu, décroît et se stabilise lorsque l'équilibre thermique à l'hélium liquide est atteint. Par un réchauffement lent à partir de cette température, la susceptibilité reste constante pendant quelques dizaines de degrés puis décroît. Le tableau suivant récapitule les caractéristiques de ces courbes.

Composés	$\chi_{\text{max}} \cdot 10^6$ uem/mole	$\chi_{4^\circ\text{K}} \cdot 10^6$	$\chi_0 \cdot 10^6$	θ_p °K	p_β
$\text{Pu C}_{0,81}\text{H}_{0,43}$	30 000	26 000	1 000	40	1,30
$\text{Pu C}_{0,81}\text{H}_{0,89}$	110 000	52 920	4 500	80	1,30

III.3.3. Interprétation.

III.3.3.1. Pu_2C_3 .

Le paramagnétisme de Pu_2C_3 indépendant de la température et analogue à celui de UC [71] et PuO_2 peut être :

- soit un paramagnétisme de Pauli avec contribution prédominante de bandes f étroites à la densité d'états au niveau de Fermi. Cependant, l'existence de moments localisés dans U_2C_3 [72] alors que les électrons f sont moins bien localisés dans les composés d'uranium que dans ceux du plutonium, ne rend pas cette explication très satisfaisante.

- soit un paramagnétisme de Van Vleck associé au blocage total du moment magnétique par le champ cristallin analogue à celui proposé pour PuO_2 . Ce modèle n'est pas entièrement acceptable non plus car les distances cristallographiques montrent que ce composé n'est pas complètement ionique et a un nombre fractionnaire d'électrons f.

Remarquons ici que la courbure observée vers 120°K en résistivité et pouvoir thermoélectrique n'est pas associée à un effet magnétique.

III.3.3.2. PuN .

L'analyse de la susceptibilité magnétique de PuN avec une loi de Curie Weiss implique une température paramagnétique de - 200°K alors que la température de Néel est 15°K. Ce grand écart entre ces deux températures montre que nous n'avons pas une vraie loi de Curie Weiss et que le moment déduit de cette expression analytique peut être supérieur au moment réel à cause des effets de Van Vleck et par déformation de la courbe au voisinage du point de Néel par un effet d'ordre local magnétique.

Remarquons que, comme dans Pu_2C_3 , les anomalies de résistivité et de pouvoir thermoélectrique à 120°K ne sont pas associées à un effet magnétique. Par contre, la transition magnétique de PuN a été observée en dilatométrie mais pas sur les courbes de résistivité et de pouvoir thermoélectrique.

III.3.3.3. $(U_y Pu_{1-y})C$.

Rappelons les propriétés magnétiques des carbures de plutonium et d'uranium.

<u>Composés</u>	<u>Existence de moments magnétiques</u>
UC	non
PuC	oui
U_2C_3	oui
Pu_2C_3	non

Le léger maximum observé sur la courbe $U_{1-y} Pu_y C$ peut être attribué à la présence de 14 % de la phase M_2C_3 riche en uranium. Dans ces conditions, la susceptibilité magnétique indépendante de la température de $U_{1-y} Pu_y C$ peut s'interpréter suivant les deux modèles décrits pour Pu_2C_3 et UC. Dans le cas de l'interprétation en champ cristallin, il faut :

- degré d'oxydation du Pu = 4
- multiplet fondamental $J = 4$
- niveau fondamental non magnétique,
c'est-à-dire r_1 ou r_3 .

III.3.3.4. $Pu C(N, O, H)$.

Le comportement magnétique des monocarbures de plutonium plus ou moins chargés en O_2 , N_2 et H_2 présente plusieurs particularités :

- faibles variations du moment quelques soient les teneurs en O_2 , N_2 et H_2 et en lacunes
- présence de deux maxima de susceptibilité à basse température pour les composés $Pu C_{1-x} (N, O)$ □.
- susceptibilité qui tend vers une valeur voisine de zéro en-dessous du maximum de plus basse température pour ces mêmes composés
- disparition de ces maxima par addition d'hydrogène dans le réseau ; la susceptibilité croît fortement à basse température, puis en-dessous de 30°K devient indépendante de la température avec un phénomène d'hystérésis en fonction du cycle de chauffage.

III.3.3.4.1. Analyse des moments paramagnétiques.

Une première constatation s'impose : le moment expérimental 1,3 à 1,4 β ne correspond ni au moment de l'ion libre Pu^{+3} 1,23 β ni au moment de l'ion Pu^{+4} libre 2,9 β . Comme dans Pu_2C_3 , deux hypothèses différentes permettraient de rendre compte de ces propriétés magnétiques :

- la valeur du paramètre cristallin (cf. chapitre III.3.1.1.1.) et le fait que $p_{\text{Pu}^{+3}} = 1,23 \beta < p_{\text{exp}} \sim 1,35 \beta < p_{\text{Pu}^{+4}} = 2,9 \beta$, appuient l'hypothèse d'un nombre fractionnaire d'électrons f . Cependant un tel schéma, où la densité d'états des bandes f au niveau de Fermi joue un rôle prédominant dans la susceptibilité magnétique, ne peut guère expliquer l'invariance du moment avec la nature de l'environnement des sites Pu ; il est en effet assez improbable que l'azote, l'oxygène, l'hydrogène ou les lacunes n'influencent pas la position du niveau de Fermi.

- une description en champ cristallin élimine la possibilité de trouver "l'ion Pu^{+3} " qui a alors un moment inférieur à 1,23 β . Si nous supposons l'existence "d'ions Pu^{+4} ", les valeurs des moments des niveaux Γ , en champ cristallin cubique (cf. page 26), ne correspondent pas à la valeur expérimentale trouvée pour PuC , mais l'encadrent. Donc en choisissant convenablement la position relative des quatre niveaux intervenant dans la décomposition du multiplet $J = 4$, il est possible de retrouver par le calcul le moment expérimental ; cette décomposition peut d'ailleurs varier suivant les sites Pu ; en effet, la symétrie n'est pas exactement cubique et il peut y avoir des levées de dégénérescence faibles supplémentaires, variant suivant l'environnement, et des écarts entre niveaux différents.

Dans l'état actuel de nos connaissances, la théorie ne permet pas de calculer le moment magnétique dans un schéma de bandes ou dans un schéma de champ cristallin avec un nombre d'électrons fractionnaires. Cependant nous avons essayé de rendre compte qualitativement des propriétés paramagnétiques des carbures de plutonium en étudiant l'action d'un champ cristallin cubique variable sur le multiplet fondamental $J = 4$ de "l'ion Pu^{+4} " et la susceptibilité magnétique correspondante

en l'absence de champ moléculaire donc de couplage. Le principe de ce calcul est donné au paragraphe I.2.5., les données du calcul respectent le diagramme de Lea Leask et Wolf [16] (fig.22) et négligent les interactions entre multiplets par le champ cristallin. D'autre part les carbures sont des composés peu ioniques avec des défauts de structure, le champ cristallin est quasi cubique mais n'est pas forcément dû au champ créé par les premiers voisins carbonés. Pour cette raison nous avons exploré tout le diagramme en faisant varier x de +1 à -1 et sans restriction de signe sur W . La susceptibilité magnétique est alors représentée par la formule :

$$\chi = \chi_{\text{Pu}^{+4}, J=4} \left[1,875 e^{-\frac{\Delta_5}{KT}} + 0,075 e^{-\frac{\Delta_4}{KT}} + 2 KT \frac{e^{-\frac{\Delta_1}{KT}} - e^{-\frac{\Delta_4}{KT}}}{\Delta_4 - \Delta_1} \right. \\ \left. + 2,8 KT \frac{e^{-\frac{\Delta_4}{KT}} - e^{-\frac{\Delta_3}{KT}}}{\Delta_3 - \Delta_4} + 1,2 KT \frac{e^{-\frac{\Delta_3}{KT}} - e^{-\frac{\Delta_5}{KT}}}{\Delta_5 - \Delta_3} + 1,05 KT \frac{e^{-\frac{\Delta_4}{KT}} - e^{-\frac{\Delta_5}{KT}}}{\Delta_5 - \Delta_4} \right] \\ \times \frac{1}{e^{-\frac{\Delta_1}{KT}} + 2 e^{-\frac{\Delta_3}{KT}} + 3 e^{-\frac{\Delta_4}{KT}} + 3 e^{-\frac{\Delta_5}{KT}}}$$

où Δ représente les écarts d'énergie entre les niveaux et le niveau fondamental. Cette formule ne rend compte ni du paramagnétisme des électrons de Pauli ni du diamagnétisme de PuC . La courbe de susceptibilité magnétique ainsi calculée est asymptotique à celle calculée à partir du multiplet fondamental $J = 4$ de "l'ion Pu^{+4} " libre lorsque la température tend vers l'infini.

Le choix du niveau fondamental r_i est un facteur prépondérant sur la forme de la courbe particulièrement à basse température ; en effet, si le niveau fondamental est :

- r_5 ou r_4 , qui sont magnétiques, la susceptibilité magnétique tend vers l'infini lorsque la température tend vers zéro. Ce cas est donc à éliminer dans le cas des composés $\text{PuC}(\text{N},\text{O})$ car il semble que la susceptibilité tende vers une valeur voisine de zéro à très basse température et qu'il en soit de même pour le moment magnétique.

- r_1 ou r_3 , qui ne sont pas magnétiques, la susceptibilité magnétique tend vers une valeur finie χ_{vv} au zéro absolu à cause du terme de Van Vleck.

Dans cette dernière situation, le diagramme offre de nombreuses possibilités quant à la position des trois autres niveaux. Dans le domaine des très basses températures, le facteur population permet de négliger les deux niveaux supérieurs dans le cas où un niveau magnétique est proche en énergie d'un niveau non magnétique. Si nous nous limitons à l'étude de la susceptibilité magnétique résultant de deux niveaux fondamentaux très voisins en énergie par rapport aux autres $\Delta E \ll 100^\circ\text{K}$, deux cas extrêmes se présentent à nous :

Niveau fondamental	1er niveau excité	χ à 0°K	Existence d'un maximum
1er cas	$\left\{ \begin{array}{l} r_1 \\ r_1 \end{array} \right.$	r_5	0 oui
	$\left\{ \begin{array}{l} r_1 \\ r_3 \end{array} \right.$	r_4	χ_{vv} non
2e cas	$\left\{ \begin{array}{l} r_3 \\ r_3 \end{array} \right.$	r_5	χ_{vv} non
	$\left\{ \begin{array}{l} r_3 \\ r_3 \end{array} \right.$	r_4	χ_{vv} non

Sur les fig.39 et 40 nous avons représenté chacun de ces cas. Comparons alors nos résultats :

III.3.3.4.1.1. $\text{Pu C}(\text{N},\text{O})$.

Nous avons choisi de confronter les résultats théoriques avec les résultats expérimentaux obtenus sur $\text{Pu C}_{0,86} \text{N}_{0,03} \text{O}_{0,03}$ car ce composé a la température de couplage la plus faible : 26°K , donc le champ moléculaire le plus faible, quantité que nous avons négligée

dans nos calculs. Pour ce composé, la susceptibilité magnétique tend vers zéro au zéro absolu mais devient vite importante ce qui implique qu'un niveau non magnétique fondamental soit très proche d'un niveau magnétique et que ces deux niveaux ne soient pas couplés par le champ magnétique pour donner une susceptibilité de Van Vleck. Dans le diagramme, une seule situation correspond à ce cas là : r_1 fondamental et r_5 premier niveau excité de très faible énergie, les autres niveaux excités étant à quelques centaines ou milliers de °K, ordre de grandeur du champ cristallin dans ces composés. Les résultats de ce calcul correspondant aux paramètres

$$r_1 = 0 \quad r_5 = 20^\circ\text{K} \quad r_4 = 2000^\circ\text{K} \quad r_3 = 3600^\circ\text{K}$$

$$r_1 = 0 \quad r_5 = 30^\circ\text{K} \quad r_4 = 3000^\circ\text{K} \quad r_3 = 4500^\circ\text{K}$$

sont donnés sur la fig.39 ainsi que la courbe expérimentale de $\text{Pu C}_{0,86} \text{N}_{0,03} \text{O}_{0,03} \square_{0,08}$.

L'allure générale de la courbe est respectée mais il subsiste deux points de désaccord importants :

- existence entre 10°K et 70°K d'effets d'ordre que nous analyserons plus loin,

- écart dans la zone paramagnétique du moment expérimental 1,3 β toujours inférieur à celui de $r_1 - r_5$ qui varie entre 1,70 β et 1,80 β entre 100°K et 1000°K ; cet écart au moment expérimental se traduit par une différence de susceptibilité importante, l'erreur est de 30 % environ à haute température. Le diamagnétisme de PuC est inférieur en valeur absolue à $-100 \cdot 10^{-6}$ em/mole et ne peut expliquer cette divergence ; une correction de paramagnétisme de Pauli augmenterait encore plus l'écart. Quelques raisons peuvent être invoquées pour justifier cet écart :

- nombre non entier d'électrons f supérieur à quatre,
- existence de sites Pu avec un moment nul comme dans U Pu C par suite d'un environnement différent qui éloigne les niveaux r dans ces cas là,
- symétrie non exactement cubique qui peut donner des levées de dégénérescence supplémentaires,

- problème de l'hybridation des électrons f avec les électrons d.

III.3.3.4.1.2. PuC(H).

Dans ces composés, la susceptibilité magnétique est forte et constante entre 4° et 20°K environ. Elle ressemble à celle de l'ion Eu^{+3} [77] et par analogie peut se comprendre comme résultant d'un niveau fondamental non magnétique, d'un premier niveau excité magnétique très proche, ces deux niveaux étant couplés par le champ magnétique pour donner une susceptibilité magnétique de Van Vleck à 0°K. Ceci correspond d'ailleurs au cas n° 2 du paragraphe III.3.4.4.1. Nous avons donc fait le même type de comparaison que dans le cas de PuC(N,O) en considérant un "ion Pu^{+4} " avec un multiplet fondamental $J = 4$ en présence d'un champ cristallin de symétrie cubique. Trois cas sont alors possibles dans le diagramme :

	Fondamental	1er niveaux excités	Niveaux de forte énergie
cas a	$\left\{ \begin{array}{l} r_3 \\ r_1 \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} r_4 - r_1 \\ r_4 - r_3 \end{array}$	$\begin{array}{l} r_5 \\ r_5 \end{array}$
cas b	$\left\{ \begin{array}{l} r_3 \end{array} \right.$	r_5	$r_4 - r_1$

- cas a

Ces deux possibilités donnent pratiquement la même courbe de susceptibilité avec les paramètres :

$$\begin{array}{llll} r_3 = 0 & r_4 = 50^\circ\text{K} & r_1 = 80^\circ\text{K} & r_5 = 3000^\circ\text{K} \\ r_1 = 0 & r_4 = 70^\circ\text{K} & r_3 = 150^\circ\text{K} & r_5 = 3000^\circ\text{K}. \end{array}$$

Comparons alors ces deux courbes avec la courbe expérimentale obtenue à partir du composé $\text{Pu C}_{0,81}(\text{H})_{0,43}$ (fig.40). Comme précédemment, le moment calculé est plus fort que le moment expérimental, l'erreur est du même ordre de grandeur. L'existence d'une température paramagnétique de 40°K peut expliquer le croisement des courbes calculée et mesurée à 100°K. Pour faire une comparaison, il faut donc décaler la

courbe expérimentale de -40°K dans la zone paramagnétique mais l'accord reste encore mauvais.

- cas b

Nous avons fait le calcul avec les paramètres :

$$r_3 = 0^{\circ}\text{K} \quad r_5 = 25^{\circ}\text{K} \quad r_4 = 1500^{\circ}\text{K} \quad r_1 = 3000^{\circ}\text{K}.$$

Le moment calculé est encore supérieur au moment expérimental.

En résumé, ces trois types d'association donnent une allure générale de courbe mais un mauvais accord pour les valeurs de moments. Il faut invoquer sans doute les mêmes raisons que dans le cas des composés $\text{Pu C(N,O)}_{\square}$. Nous n'avons pas cherché à analyser la courbe de susceptibilité de $\text{Pu C}_{0,86} \text{H}_{0,89}$ car nous ne sommes pas sûrs de nos résultats ; la forte valeur de χ_0 est difficilement explicable physiquement.

III.3.3.4.1.3. Conclusion.

Le schéma proposé rend compte qualitativement de la forme des courbes obtenues avec ces différents carbures mais donne un mauvais accord entre les moments calculés et expérimentaux. Ce schéma est trop simple pour décrire le comportement magnétique de ces composés ; pour un calcul plus précis, il faudrait connaître le comportement d'électrons f fractionnaires en présence de champ cristallin et la nature exacte de l'environnement de chaque atome de Pu.

III.3.3.4.2. Existence d'un ordre magnétique à basse température dans les composés $\text{PuC(N,O)}_{\square}$.

III.3.3.4.2.1. Nature de la transition T_2 .

La diffraction de neutrons [69] montre que le composé $\text{PuC} + x \text{Pu}_2\text{C}_3$ a une structure ordonnée magnétiquement en-dessous de 100°K . Cette transition magnétique est aussi mise en évidence par les

mesures de dilatation [68] , résistivité [62] et susceptibilité magnétique. L'anomalie de résistivité ressemble fortement à celle de $(U_{0,67} Pu_{0,33})S$, qui est associée sans équivoque à une transition ferro-paramagnétique. D'autre part la température T_2 et la température paramagnétique θ_p ne sont pas indépendantes et varient dans le même sens pour des composés différents. Ces arguments permettent d'affirmer, contrairement à LAM et NEVITT [70] , que la transition T_2 n'est pas due à un effet de champ cristallin mais est une anomalie associée à un ordre magnétique. La diffraction de neutrons montre que le couplage est ferromagnétique dans les plans 0 0 1 et que ces plans sont couplés antiferromagnétiquement. Le composé $Pu C_{0,88} N_{0,004} O_{0,019} \square_{0,10}$ est celui qui correspond le plus au composé étudié par GREEN ; les autres en diffèrent par la teneur en lacunes et la contamination en azote et oxygène.

III.3.3.4.2.2. Forme du couplage magnétique.

Par analogie avec $(U_{0,67} Pu_{0,33})S$, nous pensons que PuC est très proche d'un semi-conducteur et qu'il a donc très peu d'électrons libres. Il est donc raisonnable d'envisager que le couplage entre les moments magnétiques portés par les atomes de Pu se fait suivant le schéma "du super échange" entre atomes voisins par l'intermédiaire des couches 2p du carbone plutôt que par l'intermédiaire des électrons de conduction suivant le schéma de RUDERMANN KITTEL par exemple ; ce premier type de couplage ne fait intervenir que les voisins proches. D'autre part, la structure magnétique de PuC est du même type que celle rencontrée dans MnO, NiO, CoO, MnS... qui sont des composés ioniques où le couplage par "super échange" est prédominant. Elle ne correspond pas aux structures rencontrées dans les carbures et nitrures de terres rares [74] où les structures magnétiques sont du type hélicoïdal avec une période très supérieure à celle du réseau.

Dans les monocarbures de plutonium, la température paramagnétique est positive ce qui est, à première vue, surprenant pour un composé antiferromagnétique. Cependant, les structures magnétique et cristalline C.F.C. de PuC permettent d'expliquer cette valeur positive de θ_p .

En effet, si nous nous limitons aux couplages entre 1er voisins et 2e voisins, cette structure magnétique est stable [75] si :

- l'intégrale d'échange n_1 entre 1er voisins est antiferromagnétique,
- l'intégrale d'échange n_2 entre 2e voisins est ferromagnétique.

Si $|n_2| > 2 |n_1|$, le couplage résultant est antiferromagnétique et θ_p est positif (cf. paragraphe III.3.4.4.2.4.). Dans le cas extrême où $|n_2| \gg 2 |n_1|$, ces composés ont un comportement antiferromagnétique dans les champs faibles, comme c'est le cas dans nos essais, et deviennent ferromagnétiques dans les champs forts, le passage d'un type d'ordre à l'autre se faisant brusquement pour un champ magnétique H_T de l'ordre de $N/2 \times n_1 \mu_A$. La transition est d'autant plus nette que les forces d'anisotropie magnétique qui tendent à maintenir le moment dans une direction cristalline privilégiée sont plus grandes. De bons exemples de tels composés appelés métamagnétiques sont donnés par FeCl_2 , CoCl_2 , NiCl_2 , UFe_3 .

III.3.3.4.2.3. Nature de la transition T_1 de très basse température.

A très basse température, toutes nos courbes de susceptibilité magnétique montrent un maximum qui a les caractéristiques suivantes :

- pic très aigu qui fait penser à une discontinuité
- la valeur de la susceptibilité à cette température de transition T_1 est égale à celle au point de Néel
- chute brusque de la susceptibilité qui tend vers une valeur très basse en-dessous de T_1 .

Plusieurs possibilités d'explication peuvent être invoquées :

- ordre magnétique différent en-dessous de T_1
- distorsion du réseau à très basse température, peut-être par un effet Jahn Teller
- influence de l'autoirradiation sur l'ordre magnétique, bien que nous n'ayons jamais observé de tels phénomènes dans d'autres composés de plutonium. D'autre part, la susceptibilité en-dessous de T_1 ne varie pas avec le temps.

Le manque d'expérience ne permet pas de rejeter ces explications. Cependant, quelque soit la cause du phénomène, nous remarquons que dans tous les cas la susceptibilité tend vers des valeurs voisines de zéro au zéro absolu ce qui implique que le moment magnétique tende lui aussi vers zéro. Dans ces conditions nous supposons que le niveau fondamental est un niveau non magnétique très proche en énergie d'un état excité magnétique, qu'en-dessous de la température T_1 les conditions de couplage ne sont plus remplies et la susceptibilité magnétique est la susceptibilité paramagnétique associée aux moments de ces deux niveaux. Nous résumerons donc la situation magnétique des carbures en fonction de la température comme suit :

$$\begin{array}{ccc} T < T_1 & T_1 < T < T_2 & T > T_2 \\ \text{paramagnétisme} & \text{antiferromagnétisme} & \text{paramagnétisme.} \end{array}$$

III.3.3.4.2.4. Calcul de la susceptibilité magnétique des carbures dans les domaines paramagnétiques.

Soit un composé PuC hypothétiquement stoechiométrique et pur, et soient :

- H_0 le champ magnétique appliqué
- A et B les atomes des deux sous-réseaux à spins parallèles
- μ_A et μ_B les moments correspondants avec $|\mu_A| = |\mu_B|$
- $n_1 > 0$ l'intégrale d'échange antiferromagnétique
- $n_2 < 0$ l'intégrale d'échange ferromagnétique.

Nous pouvons alors écrire l'aimantation résultante en un point A ou B [75] dans la structure magnétique précédente :

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_A &= + \frac{C}{T} (H_0 - 4 n_1 \vec{\mu}_A - 8 n_1 \vec{\mu}_B - 6 n_2 \vec{\mu}_A) \\ \vec{\mu}_B &= + \frac{C}{T} (H_0 - 4 n_1 \vec{\mu}_B - 8 n_1 \vec{\mu}_A - 6 n_2 \vec{\mu}_B). \end{aligned}$$

Dans ces conditions nous avons :

$$\chi = \frac{C}{T + C (12 n_1 + 6 n_2)}$$

$$T_N = C (4 n_1 - 6 n_2)$$

$$\chi_{T_N} = \frac{1}{16 n_1}$$

$$\theta_p = - C (12 n_1 + 6 n_2) > 0 \quad \text{si } |n_2| > 2|n_1|.$$

n_1 se déduit immédiatement de χ_{T_N} . Pour évaluer la constante de Curie nous avons considéré que :

- la chute de la susceptibilité à basse température est associée à un niveau fondamental non magnétique très proche en énergie B d'un triplet magnétique par analogie à $\text{Pu}^{+4} J = 4$.
- le moment magnétique à haute température tend vers la valeur déduite des courbes expérimentales,
- n_1 et n_2 ne dépendent pas du moment, ce qui semble justifié par le fait que $\chi_{T_1} = \chi_{T_2}$.

$$\text{Dans ces conditions, } C = C_0 \frac{4 e^{-\frac{B}{T}}}{3 e^{-\frac{B}{T}} + 1}$$

$$\text{soit } \chi = \frac{4 C_0 e^{-\frac{B}{T}}}{T (3 e^{-\frac{B}{T}} + 1) + C_0 4 e^{-\frac{B}{T}} (12 n_1 + 6 n_2)}$$

En faisant varier les deux paramètres B et n_2 , il est possible de trouver une courbe théorique très proche de la courbe expérimentale sauf dans la région des couplages pour $T_1 < T < T_2$ (fig.41,42,43,44). Les meilleures valeurs de B et de n_2 sont :

	Composés	$\chi_{T_2} 10^6 \text{ uem mole}^{-1}$	$n_1 \text{ cgs}$	B d°K	$n_2 \text{ cgs}$	Co cgs
I	$\text{Pu } C_{0,78} (\text{O}, \text{N}) \square_{0,19}$	9350	6,67	30	- 60	0,212
	$\text{Pu } C_{0,88} (\text{O}, \text{N}) \square_{0,10}$	7650	8,20	35	- 85	0,244
II	$\text{Pu } C_{0,78} (\text{O}, \text{N}) \square_{0,10}$	9450	6,62	20	- 45	0,212
	$\text{Pu } C_{0,88} (\text{O}, \text{N}) \square_{0,08}$	9550	6,54	30	- 35	0,218

I : composés peu contaminés en N_2 et O_2

II : composés très contaminés en N_2 et O_2 .

Dans ces conditions, si nous évaluons à 1 magnéton de Bohr le moment magnétique à saturation, le champ magnétique H nécessaire pour provoquer la transition antiferro-ferromagnétique est :

$$H \sim 180\,000 \text{ Oe.}$$

Cette analyse rend effectivement compte des deux maxima de susceptibilité et de la chute brusque de celle-ci à basse température. Au voisinage des points de transition, la susceptibilité expérimentale s'écarte de la susceptibilité théorique, ce qui peut être imputé à des effets d'ordre magnétique local et au fait que l'énergie apportée par le champ d'échange n'est plus négligeable devant l'énergie thermique. Notons que ce calcul ne tient pas compte de l'effet des lacunes qui modifient les propriétés de couplage des atomes Pu et leurs voisinages. Les valeurs de n_1 et n_2 trouvées ne peuvent donc servir que de modèle de comparaison. Il semble que l'oxygène et l'azote ont pour effet d'amoindrir le couplage ferromagnétique n_2 entre deuxièmes voisins, ce qui empêche d'améliorer le modèle pour connaître l'influence des lacunes.

III.3.4. Conclusion.

Les faibles écarts entre les valeurs du moment magnétique dans ces divers composés indiquent que le plutonium garde une même valence quelque soit le taux de lacunes. Les courbes de susceptibilité magnétique montrent que, dans tous ces composés, le plutonium possède une même structure de niveaux, avec un état fondamental non magnétique, éloigné de 30°K d'un premier état excité magnétique, cette situation étant très certainement due à un effet de champ cristallin. Mais il n'est pas possible de rendre compte de la valeur du moment en considérant que ce plutonium a un multiplet fondamental $J = 4$ décomposé par le champ cristallin en quatre niveaux r_1, r_3, r_4, r_5 .

Tous les carbures $PuC(N,O)_x$, présentent deux transitions magnétiques T_1 et T_2 , entre ces deux températures, ils sont antiferroma-

gnétiques. La transition T_1 que nous avons mis en évidence n'est pas fréquente. Nous avons proposé un schéma qui rend compte des faits expérimentaux de manière cohérente, mais qui fait appel à de nombreuses hypothèses simplificatrices. Un certain nombre d'expériences, sur des échantillons plus purs, permettrait de justifier sa validité, telles que :

- mesures d'aimantation dans les trois zones de températures à champs faibles et à champs forts,

- mesures de diffraction de neutrons à des températures inférieures à T_1 pour voir si effectivement l'ordre est détruit à très basse température,

- mesures des chaleurs spécifiques pour étudier les transitions magnétiques et connaître le nombre d'électrons f au niveau de Fermi,

- mesures aux rayons X à basse température pour étudier les distorsions possibles du réseau.

CONCLUSION

L'étude du comportement magnétique des composés du plutonium a nécessité la mise au point d'une balance magnétique permettant de mesurer en continu et d'une façon automatique des susceptibilités magnétiques de 4°K à 1200°K dans des champs magnétiques variant de 1000 à 7000 Oe. Nous nous sommes affranchis des problèmes que pose le travail en boîte à gants dans le cas de produits radioactifs α en enfermant l'échantillon dans une capsule étanche en titane. Cette solution est pratique et donne de bons résultats pour des composés n'ayant pas des susceptibilités magnétiques trop faibles. La précision donnée par l'appareil est de l'ordre de 1 %, mais, compte tenu de la susceptibilité magnétique de la capsule, elle est plus faible pour des échantillons de faible susceptibilité.

Avec cet appareillage, nous avons mesuré les susceptibilités magnétiques :

- d'oxydes : PuO_2 , Pu_2O_3 , PuO_{2-x}
- de sulfures : PuS , Pu_2S_3 , Pu_3S_4 , PuS_2 , $(\text{U}_x\text{Pu}_{1-x})\text{S}$
- du nitrure : PuN
- de carbures : $\text{PuC}_{1-x}(\text{N}, \text{O}, \text{H})$, $\text{U}_x\text{Pu}_{1-x}\text{C}$ et Pu_2C_3 .

L'interprétation des résultats met en relief la complexité relative des propriétés magnétiques de ces composés. Nous avons été guidés tout au long de cette étude par deux idées directrices :

- existence de moments magnétiques portés par les électrons f et localisés sur les sites métalliques même pour des composés métalliques.
- existence d'un fort champ cristallin dont la symétrie détermine la structure des niveaux des ions plutonium.

Ces deux hypothèses ont trouvé une très bonne justification dans l'étude des oxydes. L'accord devient moins bon lorsque l'électro-négativité du métalloïde associé au plutonium décroît car les électrons 5f sont de moins en moins localisés.

Dans le dioxyde de plutonium, composé très ionique $\text{Pu}^{+4} \text{O}_2^{-2}$, la seule façon d'expliquer l'absence totale de moments magnétiques entre 4°K et 1200°K est de considérer que le moment magnétique total est bloqué par le champ cristallin ; la structure de niveaux est alors un niveau Γ_1 fondamental non magnétique et un premier niveau excité magnétique Γ_4 à plus de 2300 cm^{-1} .

Dans les sulfures, composés moins ioniques que PuO_2 , le moment magnétique expérimental est très inférieur à celui de l'ion libre ; il n'est pas bloqué totalement par le champ cristallin, preuve de l'existence d'une configuration dans laquelle la valeur de J est demi-entière. Le bon accord entre la courbe calculée et la courbe expérimentale de PuS nous a permis de proposer une configuration fondamentale J = 5/2 avec un niveau fondamental Γ_7 et un premier niveau excité Γ_8 séparé de 1000°K de Γ_7 pour le plutonium dans PuS.

Dans Pu_2C_3 , nous pouvons considérer une situation analogue à celle de PuO_2 , cependant le caractère métallique de Pu_2C_3 ne nous permet pas d'éliminer l'hypothèse d'un paramagnétisme de Pauli.

Dans les monocarbures ces hypothèses nous permettent d'expliquer la chute du moment à basse température associée à un niveau fondamental non magnétique mais elles ne nous permettent pas de rendre compte exactement de la valeur du moment magnétique à toutes les températures. Ces composés posent le problème de la localisation des électrons f et des effets de champ cristallin dans le cas de bandes étroites.

Soulignons que, dans tous ces composés, les moments magnétiques, lorsqu'ils existent, s'ordonnent antiferromagnétiquement à basse température, sauf dans US et $(\text{U}_x\text{Pu}_{1-x})\text{S}$ pour $x < 50 \%$ où ils s'ordonnent ferromagnétiquement.

Les composés PuC_{1-x} montrent une particularité, ils présentent deux transitions à basse température :

- une première transition antiferromagnétique à une température T_1 qui varie beaucoup avec le taux de lacunes, d'oxygène et d'azote,
- une deuxième transition à une température $T_1 < T_2$ qui varie peu d'un composé à un autre. Il semble que cette transition soit liée à la disparition du moment magnétique à très basse température ; sa nature exacte reste encore inconnue.

La seule connaissance de la susceptibilité magnétique est insuffisante pour expliquer définitivement tous nos résultats, une interprétation plus complète demande la réalisation d'un certain nombre d'expériences annexes telles que :

- détermination systématique de la chaleur spécifique électronique pour savoir si les électrons 5 f sont vraiment localisés
- connaissance exacte de la cristallographie des composés à toutes les températures
- mesures d'aimantation, de diffraction de neutrons et de chaleurs spécifiques au voisinage des transitions magnétiques principalement dans PuS et PuC.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 L.N. MULAY
"Magnetic Susceptibility" Interscience Publishers
J. Wiley and Sons Inc. New York, London, Sydney p.1782 (1966)
- 2 N.B. LEWIS and N. ELLIOTT
J. Chem. Phys. 27, 904 (1957)
- 3 J.H. VAN VLECK
"The theory of electric and magnetic susceptibilities"
Oxford University Press (1965)
- 4 B.C. FRAZER et al.
Phys. Rev. 140, 4 A 1448, (1965)
- 5 C.W. NIELSON et G.F. KOSTER
"Spectroscopic coefficients for p^n , d^n and f^n configurations"
M.I.T. Press, Cambridge, Mass. (1964)
- 6 B.G. WYBOURNE
"Spectroscopic Properties of Rare Earths"
Interscience Publishers, J. Wiley and Sons, Inc. New York, p.41 (1964)
- 7 B.G. WYBOURNE
J. Chem. Phys. 36, 2301 (1962)
- 8 W.T. CARNALL and B.G. WYBOURNE
J. Chem. Phys. 40, 3428 (1964)
- 9 J.G. CONWAY
J. Chem. Phys. 904 (1964)
- 10 J.G. CONWAY
J. Chem. Phys. 31, 1002 (1959)
- 11 H. LAMMERMANN et J.G. CONWAY
J. Chem. Phys. 38, 259, (1963)
- 12 H.A. BETHE
Ann. Physik. 3, 133, (1929)
- 13 W.A. RUNCIMAN,
Phil. Mag. (8) 1, 1075, (1956)
- 14 H.A. KRAMERS
Proc. Amsterdam Acad. 33, 959 (1930)

- 15 K.W.H. STEVENS
Proc. Phys. Soc. London A 65, 209 (1952)
- 16 K.R. LEA, LEASK et WOLF
J. Phys. Chem. Sol. 23 1381 (1962)
- 17 R.Mc LAUGHLIN
J. Chem. Phys. 36, 2699 (1962)
- 18 C.H. HUTCHINSON et A. CANDELA
J. Chem. Phys. 27, 707 (1957)
- 19 C. HUTCHINSON et al.
J. Chem. Phys. 30, 246 (1959)
- 20 R.A. SATTEN et al.
J. Chem. Phys. 42, 162 (1965)
- 21 H.U. RAHMAN et W.A. RUNCIMAN
J. Phys. Chem. Sol. 27, 1833 (1966)
- 22 B. BLEANEY
Proc. Phys. Soc. 73, 937 (1959)
- 23 G. ALLAN et al.
Journal de Physique 29, 885 (1968)
- 24 Ch. de NOVION
Thèse à paraître
- 25 R. LALLEMENT
J. Phys. Chem. Solids 24, 1617 (1963)
- 26 G. DEAN, C. PELOU, D. BEUGNIES
Rapport 2222 f. Rapport CEA R 2737 (1965)
- 27 J.P. MARCON
Thèse à paraître
- 28 R. PASCARD
Etudes préliminaires sur le système Pu-C et les solutions solides carbures d'uranium, carbure de plutonium
Fourth Plansee Seminar, June 20-24, 1961. Reutte Tyrol
- 29 G. LOBIER
Thèse à paraître
- 30 R. LORENZELLI et P. PETIT
Rapport CEA R 3603 (1968)

- 31 F. ANSELIN
Rapport CEA R 2988
- 32 J. MELAMED
Communication personnelle
- 33 J.T. SCHRIEMPF et A.I. SCHINDLER
Cryogenics 5 174 (1965)
- 34 MARKIN
Technical Reports Series n° 79,
International Atomic Energy Agency, Vienna (1967)
- 35 ATLAS et al.
J. Am. Ceram. Soc. 49, 624, (1966)
- 36 Handbook of Chemistry and Physics, Edition 47, published by
"The Chemical Rubber CO" F.124, (1966-1967)
- 37 W.H. ZACHARIASEN
Crystal Structure Studies of Plutonium and Neptunium Compounds,
MDDC-67 Undated
- 38 F.H. ELLINGER
"A review of the intermetallic compounds of plutonium"-
The University of Chicago Press, p.281 (1961)
- 39 Mc NEILLY
J. Nucl. Mat. 11, 1, 53, (1964)
- 40 P. NAGELS
"Panel on Thermodynamic Properties of Plutonium oxydes"
I.A.E.A. Vienne, (1966)
- 41 B.T. WILLIS et R.I. TAYLOR
Phys. Letters 17, 188, (1965)
- 42 L. HEATON et al.
J. Phys. Chem. Solids 28, 1951 (1967)
- 43 B. WILLIS
Proc. Royal. Soc. 274, 122, (1965)
- 44 M. JONES et al.
J. Chem. Phys. 20, 695 (1952)
- 45 J.W. ROSS et N. ELLIOT
J. Chem. Phys. 27, 904 (1957)

- 46 P.G. de GENNES
J. Phys. et le Radium 23, 510 (1962)
- 47 COOPER et al.
J. Appl. Phys. 37, 3, 1384 (1966)
- 48 BLANCK
Rapport Euratom EUR 3564 (1967)
- 49 O.L. KRUGER et J.B. MOSER
J. Chem. Phys. 46, 891 (1967)
- 50 E.F. WESTRUM
J. Chem. Phys. 48, 155 (1968)
- 51 KANTER et KAZMIEROWICZ
Rapport ANL 6856, 34, (1964)
- 52 M. ALLBUTT et A.R. JUNKISSON
Rapport AERE-R-5116 (1966)
- 53 C.W. KAZMIEROWICZ
Rapport ANL 6731 (1963)
- 54 P. COSTA et R.R. CONTE
International symposium on compounds of interest in nuclear reactor
technology, Waber Chiotti et Miner Ed. 3 (1964)
- 55 V. ERN et A.C. SWITENDICK
Phys. Rev. 1371 1927 (1965)
- 56 J.L. GREEN
Rapport Américain L.A. 3993 p.43 (sept.1968)
- 57 MULFORD et al.
Conf. Inter. Metall. Plutonium Grenoble p.32 (1960)
- 58 R. LORENZELLI et al.
"Carbides in Nuclear Energy"
Mac Millan and C° Ltd London VI 113 (1964)
- 59 R. LORENZELLI
Rapport CEA R 3536 (1968)
- 60 R. LALLEMENT
J. Phys. Chem. Solids 26 1255 (1965)

- 61 P. COSTA, R. LALLEMENT et al.
Compounds of Interest in Nuclear Reactor Technology
(Waber, Chiotti et Minor, Editors) AIME p.83 (août 1964)
- 62 P. COSTA et R. LALLEMENT
J. Phys. Chem. Solids 25, 559 (1964)
- 63 F.J. MORIN
Phys. Rev. Letters, 3, 34, (1959)
- 64 A.R. MACKINTOSCH
Phys. Rev. Letters 9, 3 (1962)
- 65 J.A. ROCHER
J. Phys. Radium 22, 367, (1961)
- 66 R.V. BELLAU
Proc. Phys. Soc. 82 n° 525, 121 (1963)
- 67 W.M. LOMER
Austr. J. of Phys. 13, 2 A 451 (1960)
- 68 JACQUEMIN
Thèse à paraître
- 69 GREEN et GONZALES
Rapport américain à paraître
- 70 LAM et al.
Plutonium 65 Ed. by Kay et Waldron p.274 (1965)
- 71 L.F. BATES et P.B. UNSTEAD
Brit. J. Appl. Phys. 15, 543, (1964)
- 72 Ch. de NOVION, P. COSTA et G. DEAN
Phys. Letters 19, 6, 455 (1965)
- 73 CABRERA et DUPERIER
Comptes rendus 188, 1640 (1929)
- 74 LALLEMENT
Rapport CEA R 3043
- 75 HERPIN
Physique des basses températures
Presses Universitaires de France (1962)

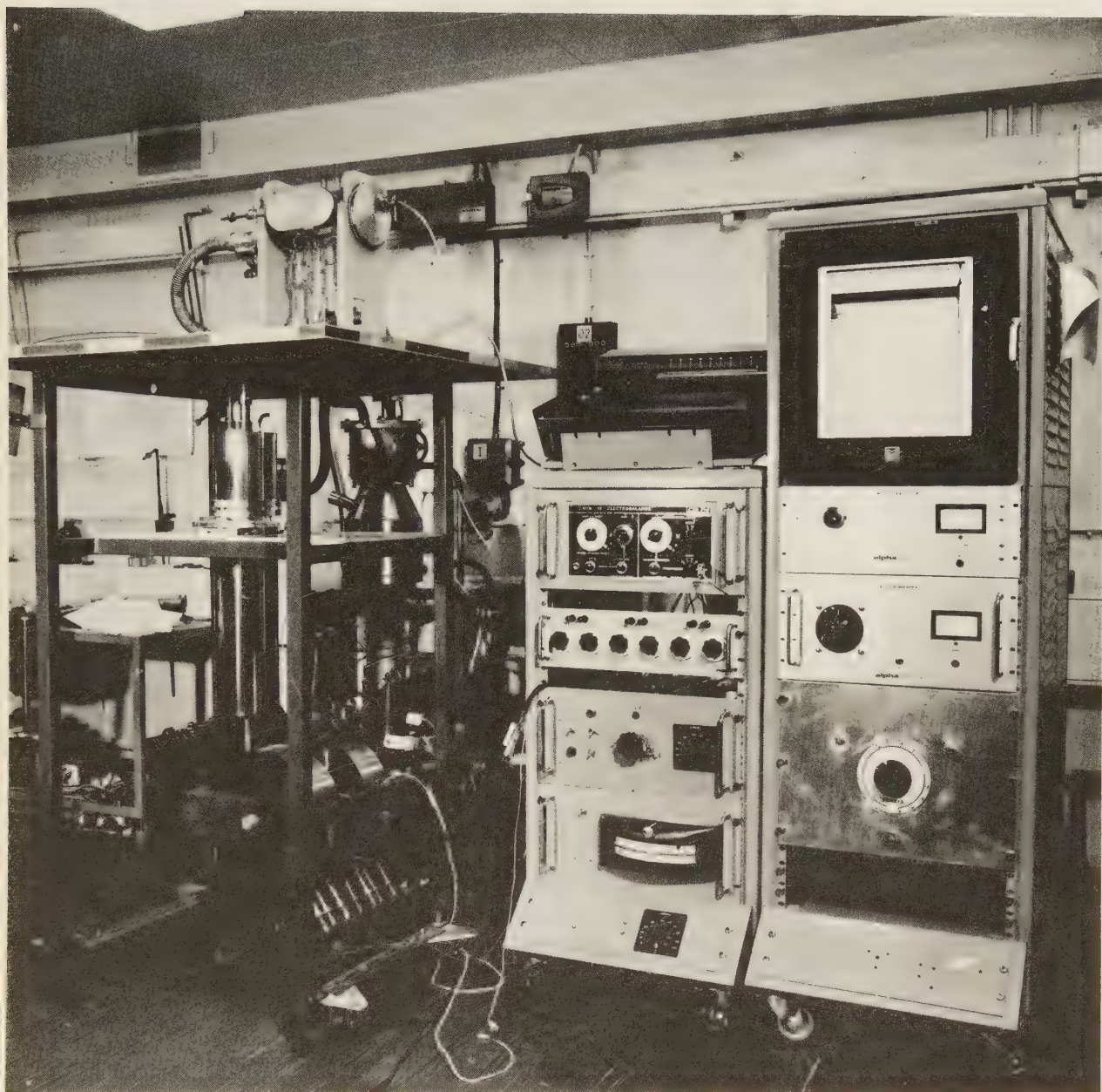


FIGURE 1 - Vue générale de la balance magnétique.

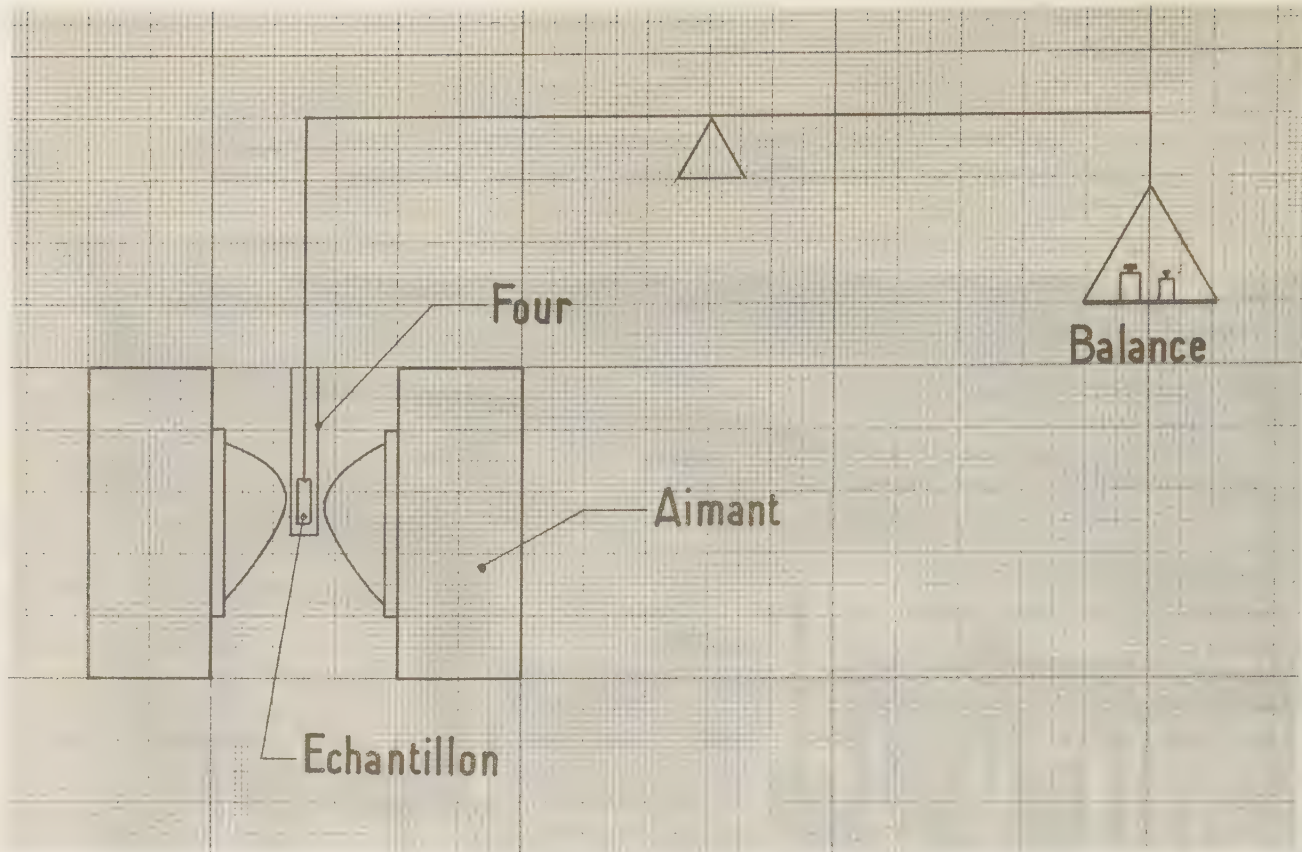


FIGURE 2 - Schéma de principe de la balance magnétique.

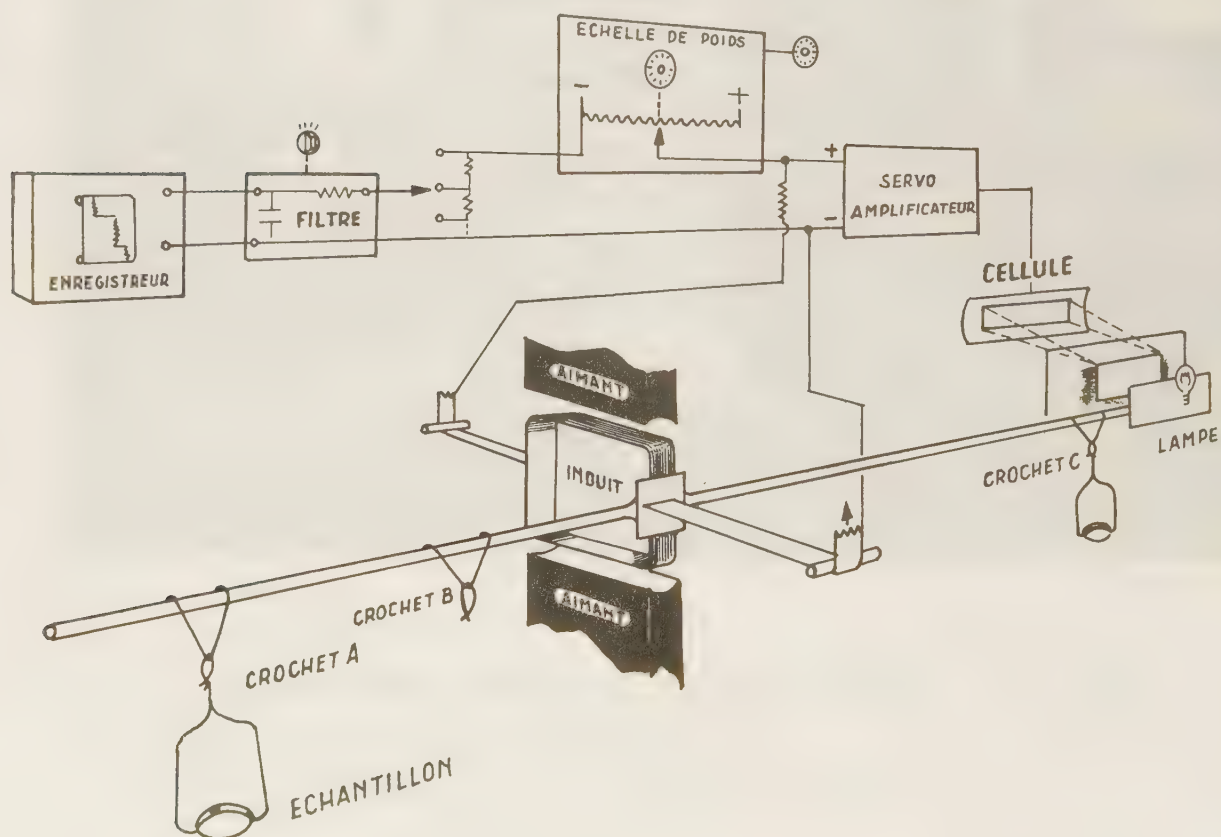


FIGURE 3 - Schéma de principe de la balance.

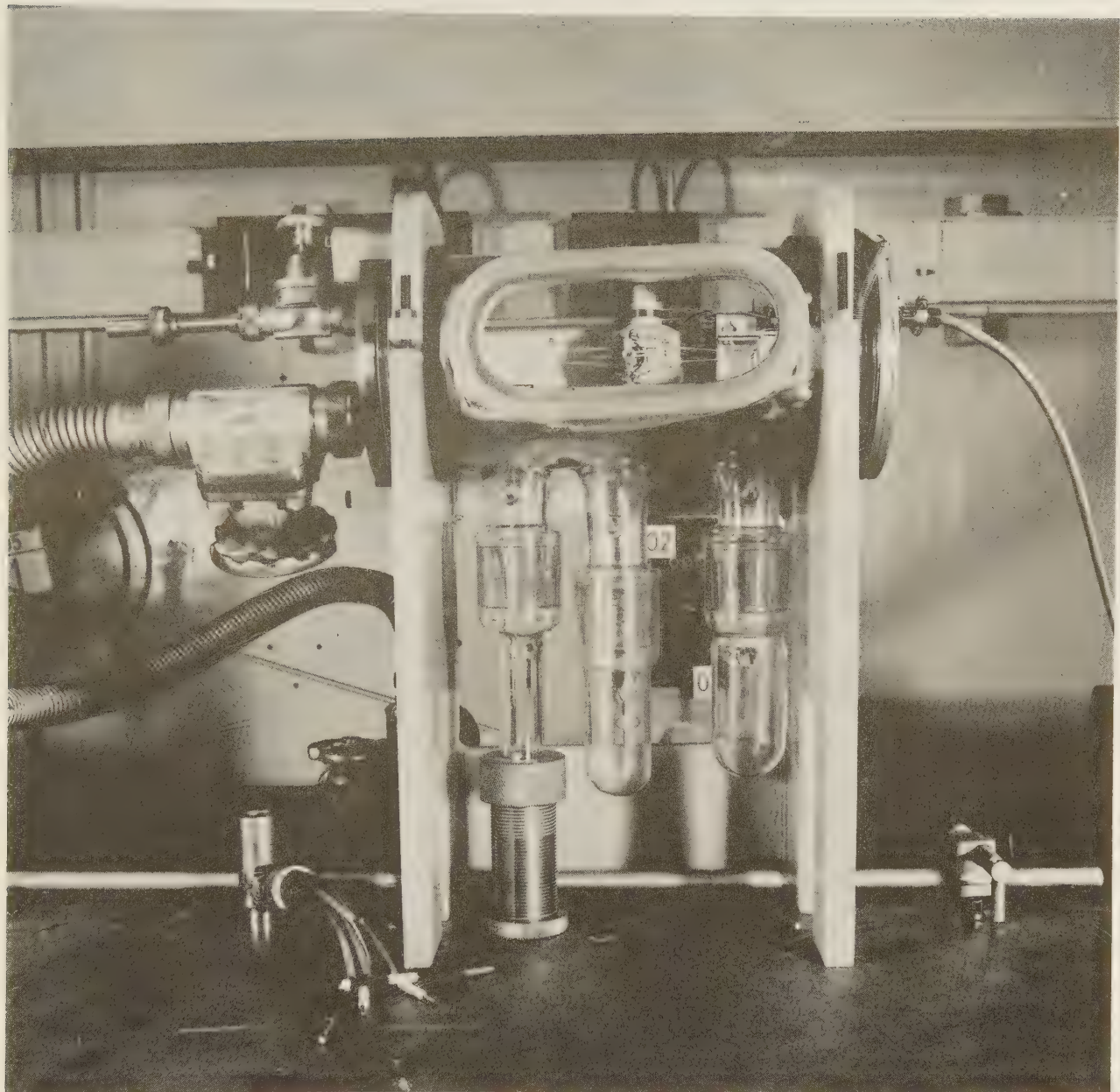


FIGURE 4 - Enceinte à vide de la balance.

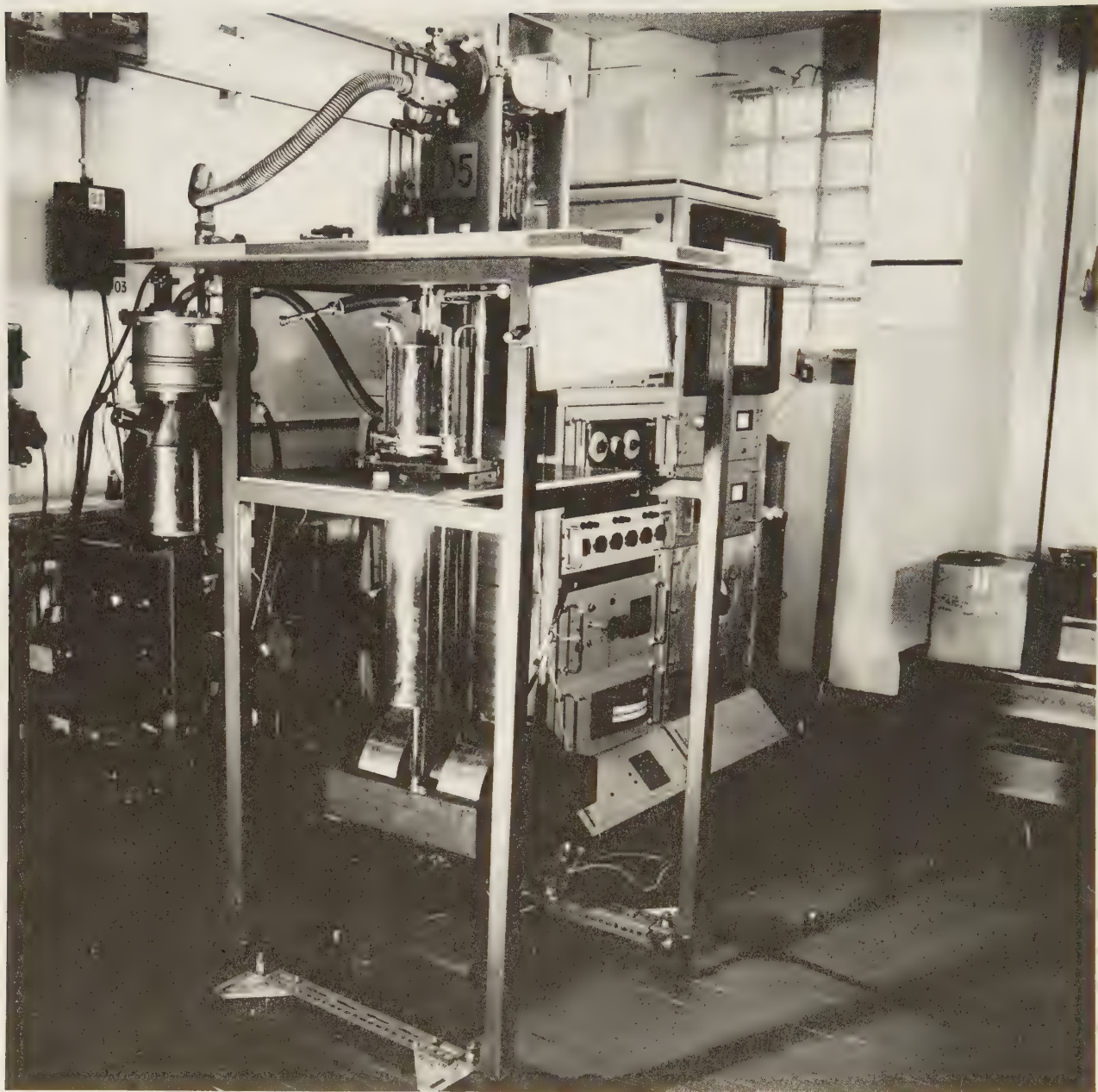
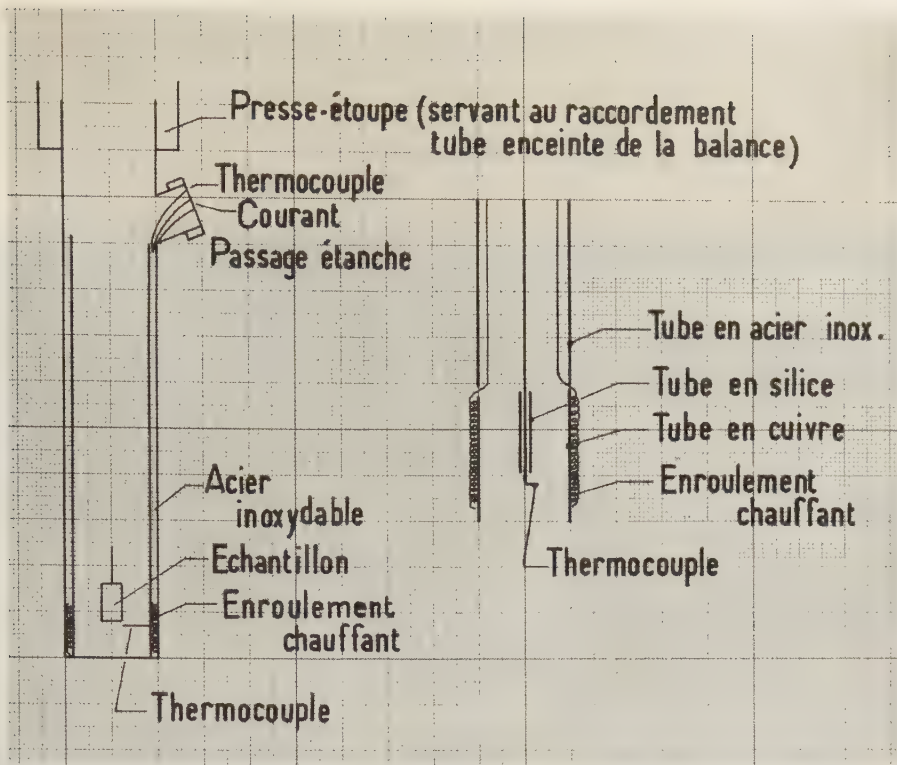


FIGURE 5 - Le cryostat.



FIGURES 6 et 7 - Élément chauffant à l'intérieur du cryostat.

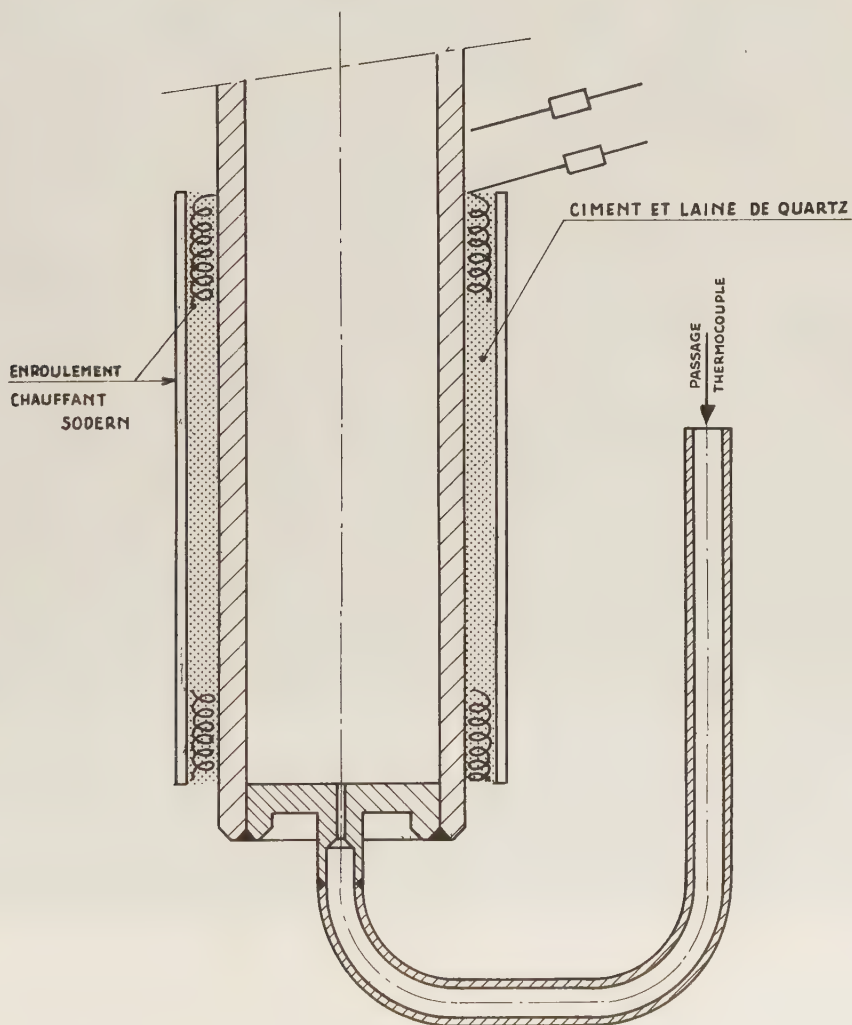
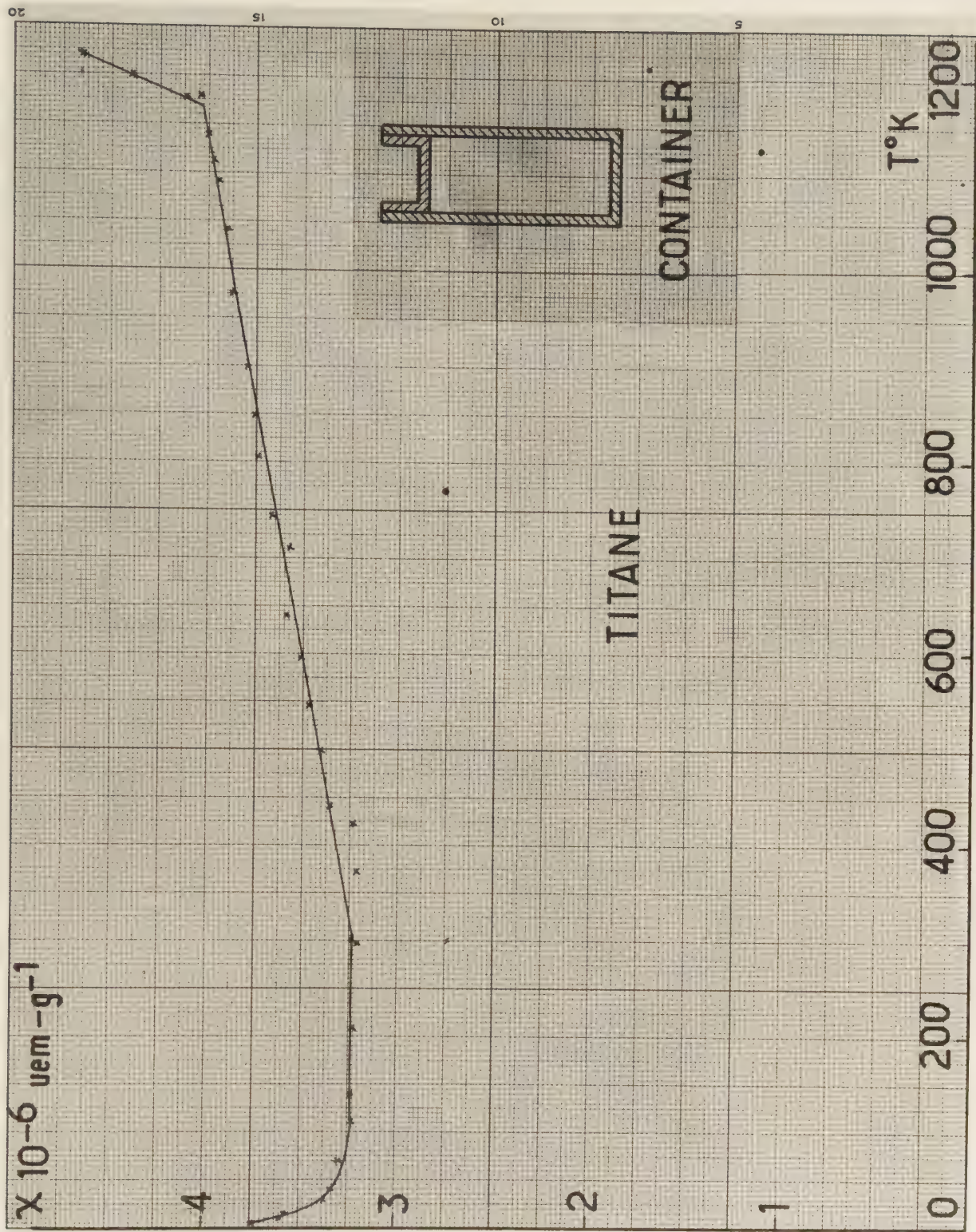


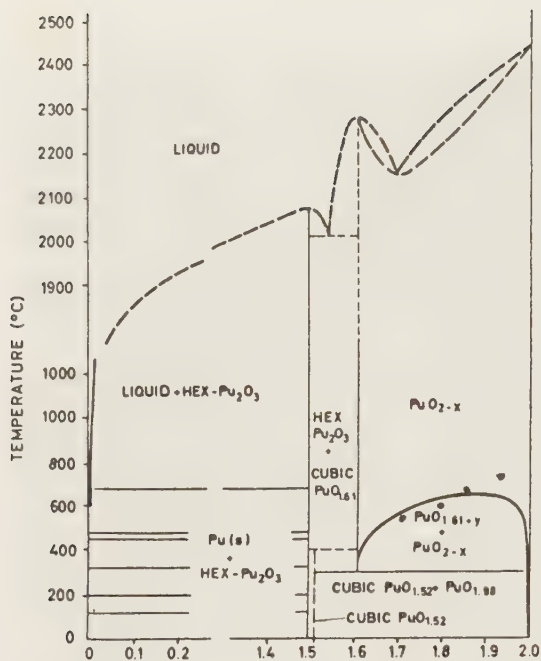
FIGURE 8 - Le four.



FIGURE 9 - Courbes d'enregistrement : températures - poids.



FIGURES 10 et 11 - La capsule de titane et sa susceptibilité magnétique.



Rapport O/Pu at.

FIGURE 12 - Diagramme Pu-O.

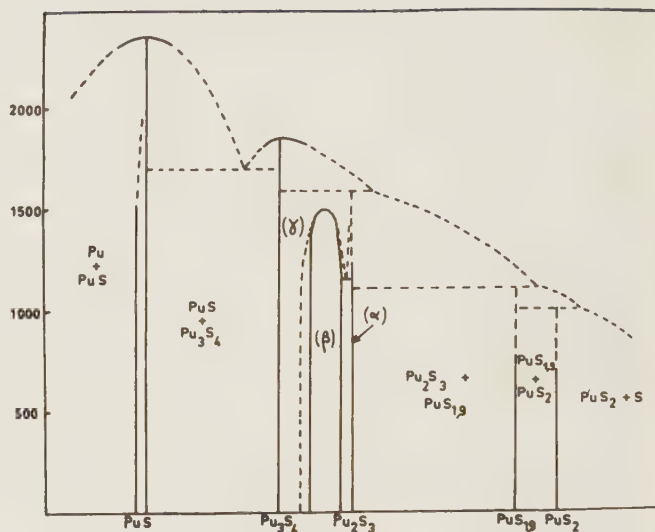


FIGURE 13 - Diagramme Pu-S.

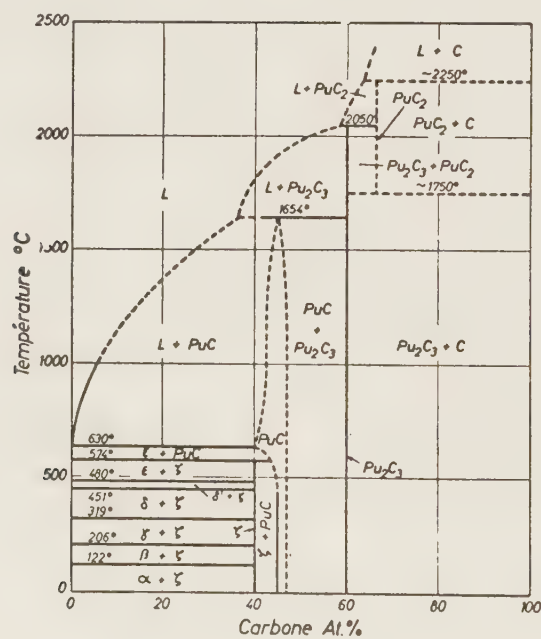


FIGURE 14 - Diagramme Pu-C.

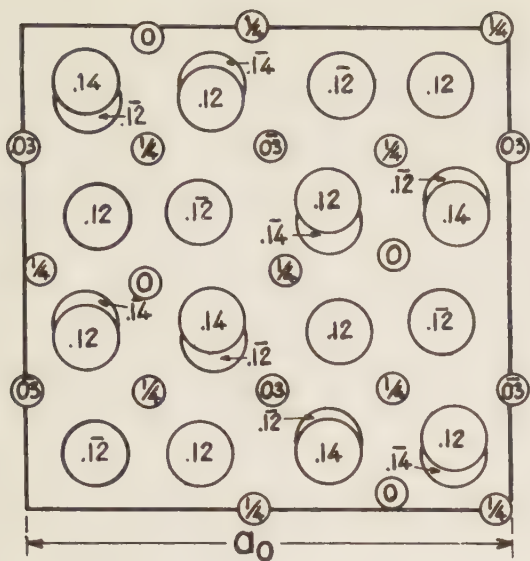


FIGURE 15 - Structure type bixbyite.

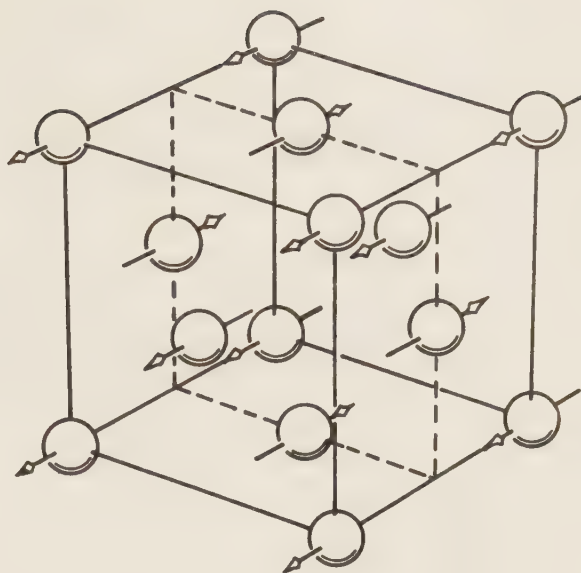


FIGURE 16 - Orientation relative des moments magnétiques dans PuC .

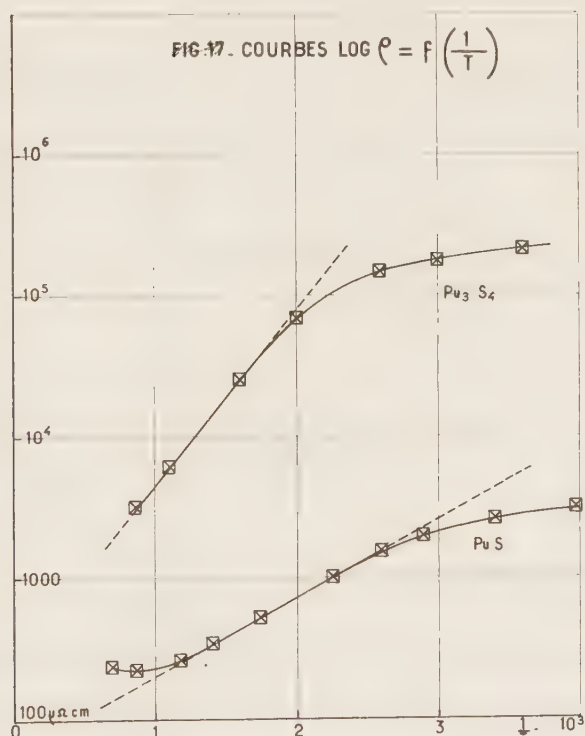


FIGURE 17 - Résistivités de PuS et Pu_3S_4 .

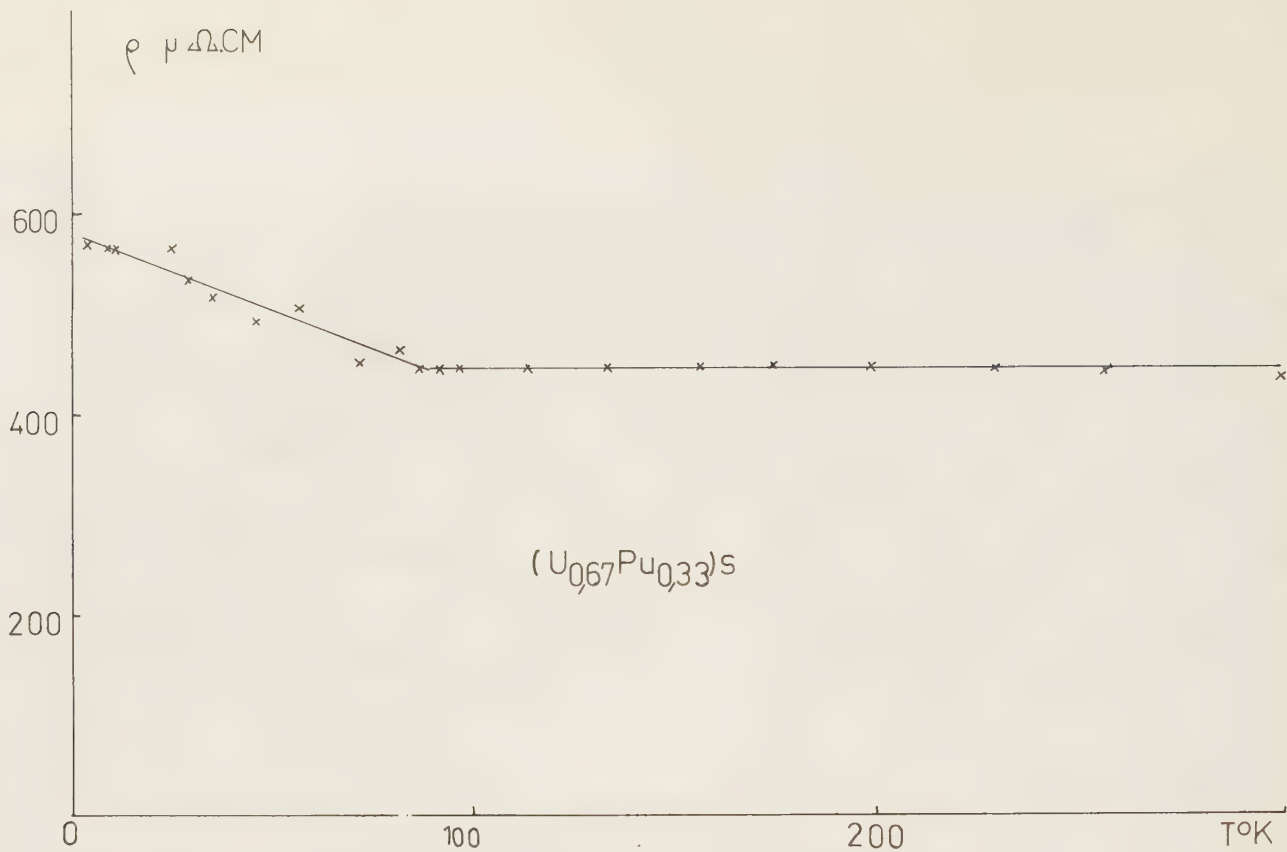


FIGURE 18 - Résistivité de $\text{U}_{0.67}\text{Pu}_{0.33}\text{S}$ entre 4°K et 300°K .

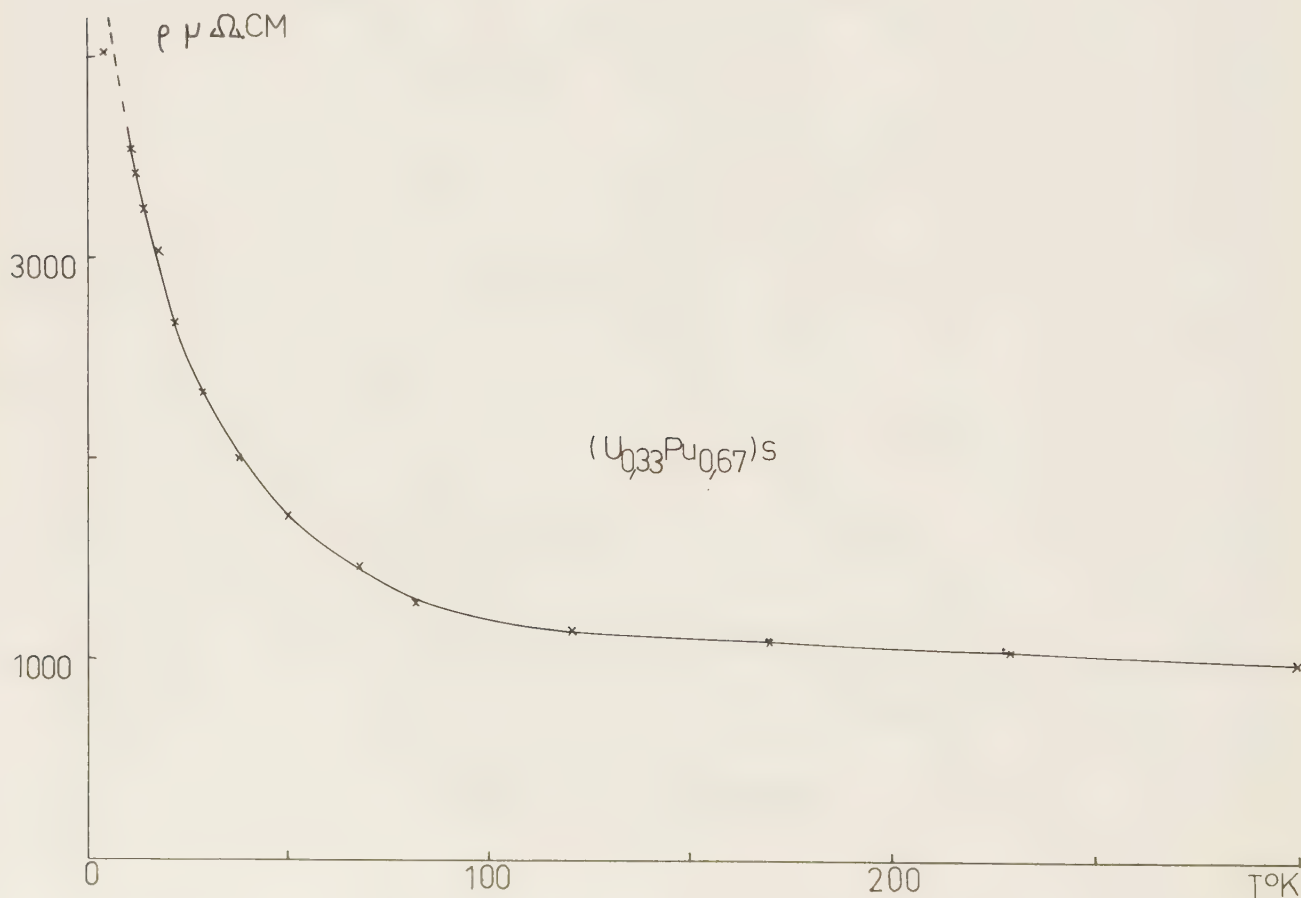


FIGURE 19 - Résistivité de $\text{U}_{0.33}\text{Pu}_{0.67}\text{S}$ entre 4°K et 300°K .

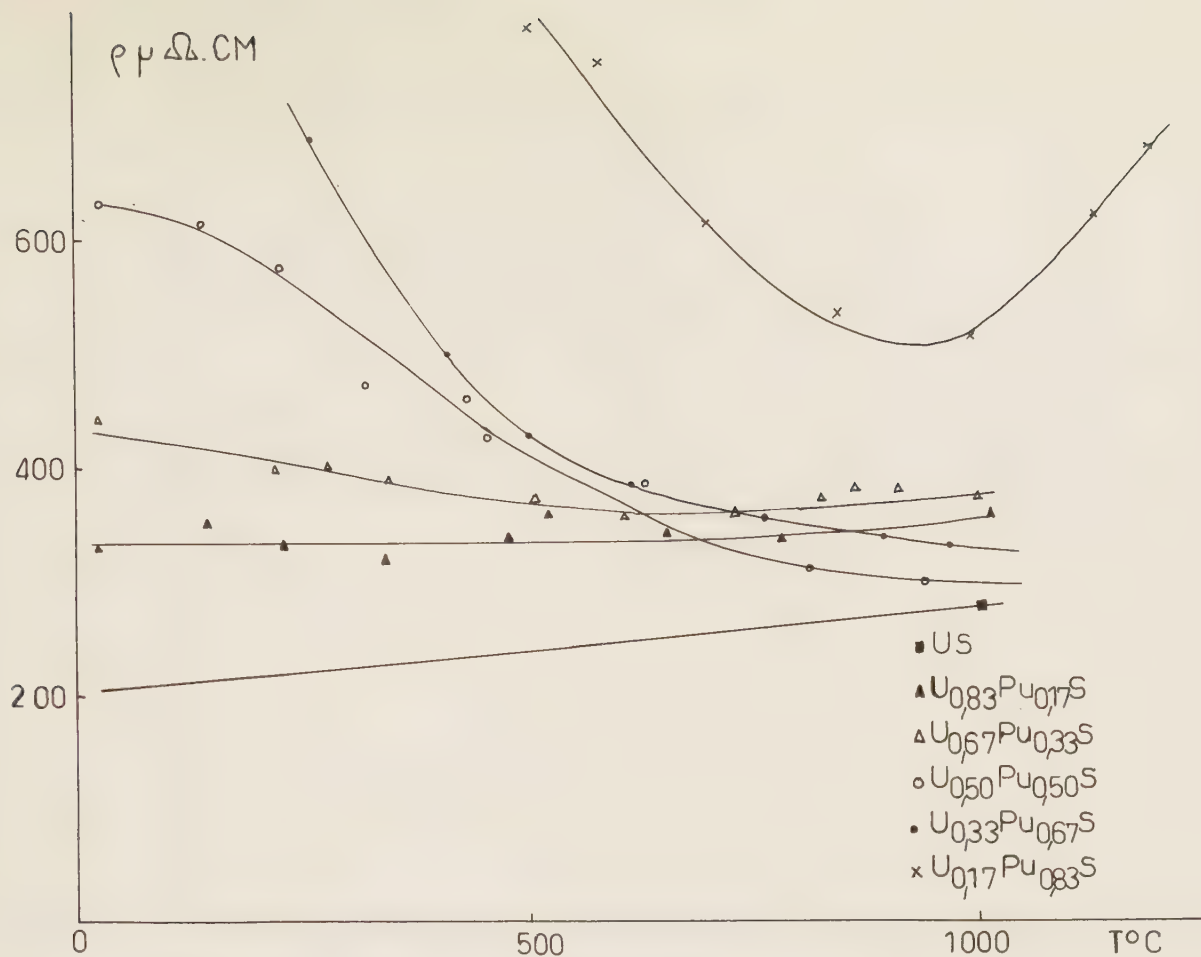


FIGURE 20 - Résistivités des $U_xPu_{1-x}S$ entre $300^{\circ}K$ et $1000^{\circ}K$.

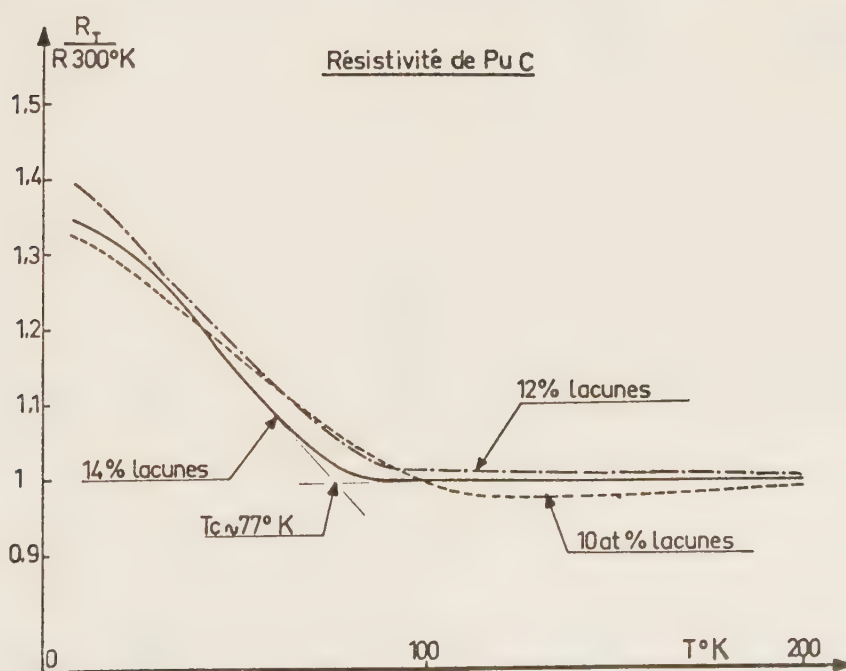


FIGURE 21 - Résistivité de plusieurs PuC sous-stoechiométriques.

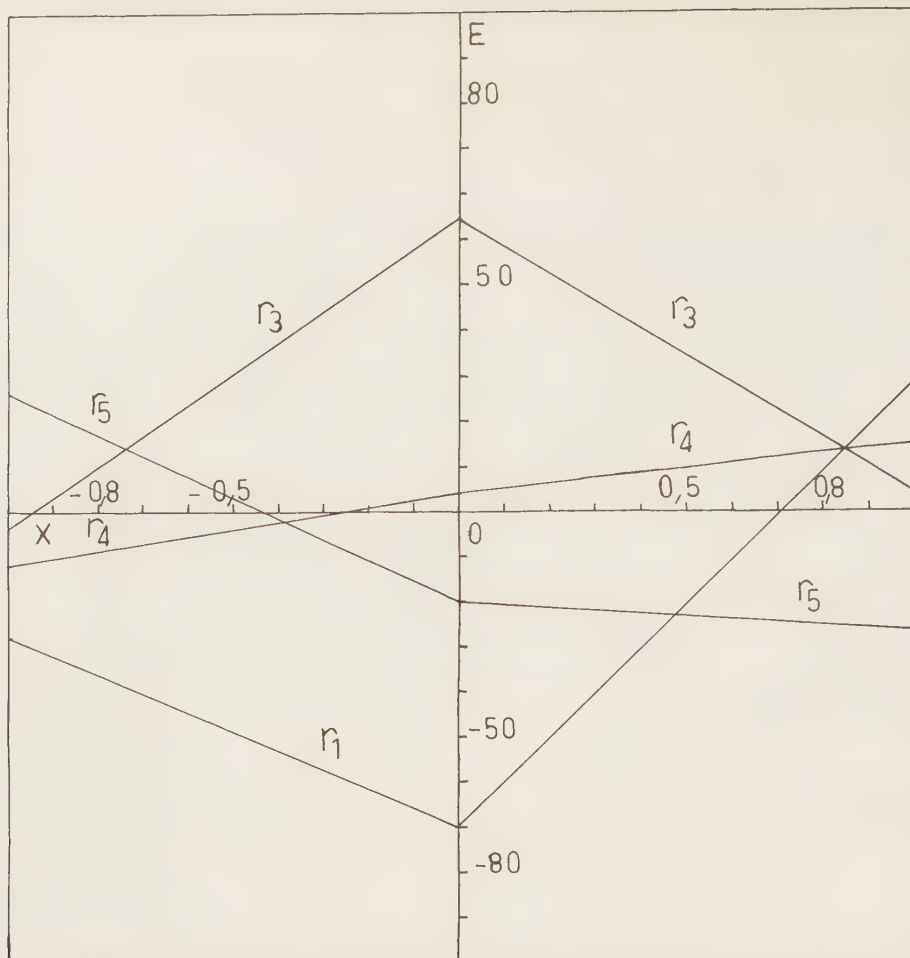


FIGURE 22

Diagramme de Lea Leask et Wolf, décomposition du multiplet $J = 4$ par le champ cristallin.

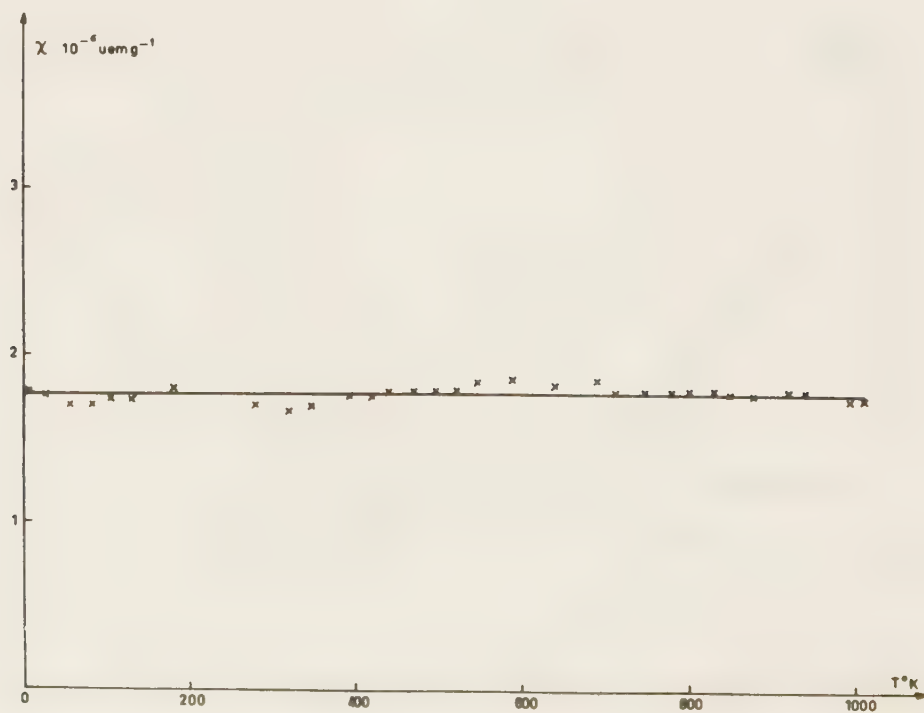


FIGURE 23 - Susceptibilité magnétique de PuO_2 .

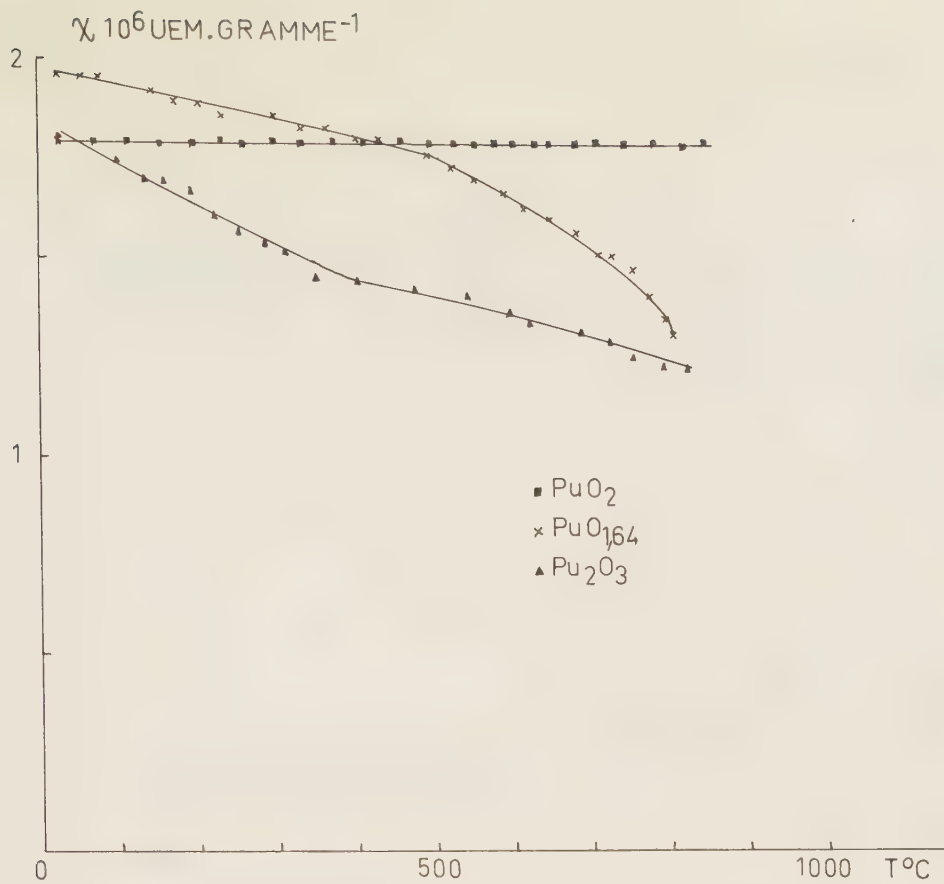


FIGURE 24 - Susceptibilités magnétiques de PuO_2 , $\text{PuO}_{1.64}$, Pu_2O_3 .

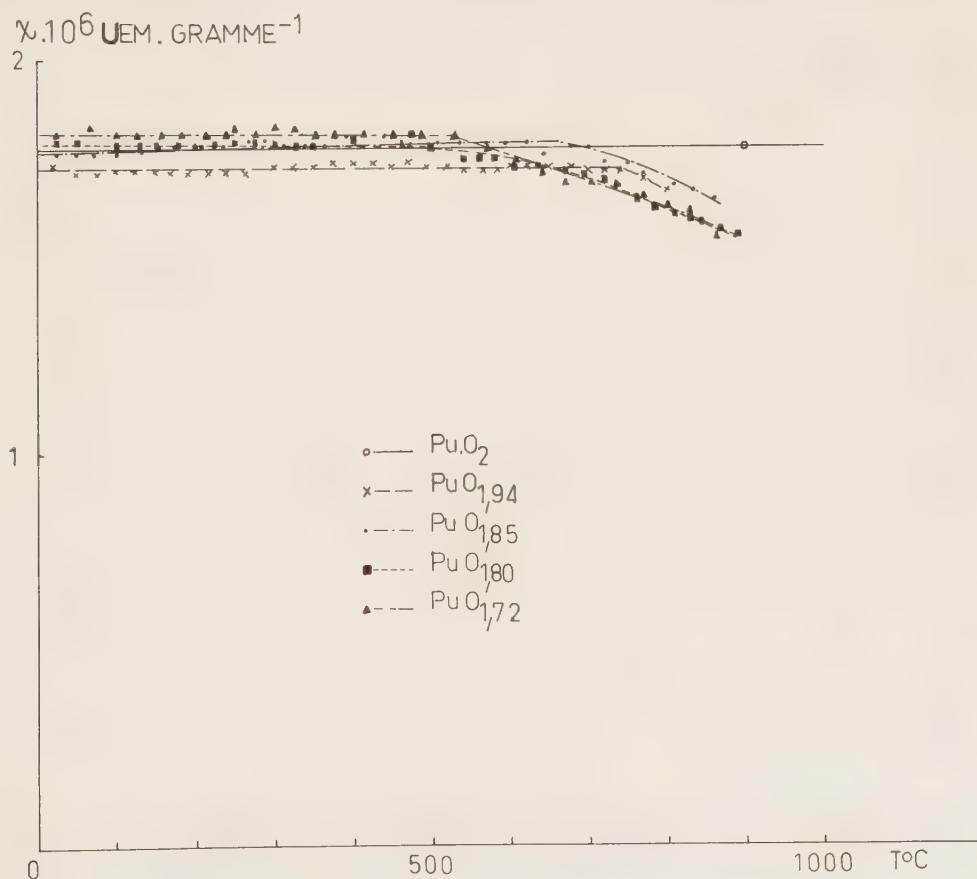


FIGURE 25 - Susceptibilités magnétiques de PuO_2 , $\text{PuO}_{1.94}$, $\text{PuO}_{1.85}$, $\text{PuO}_{1.80}$ et $\text{PuO}_{1.72}$.

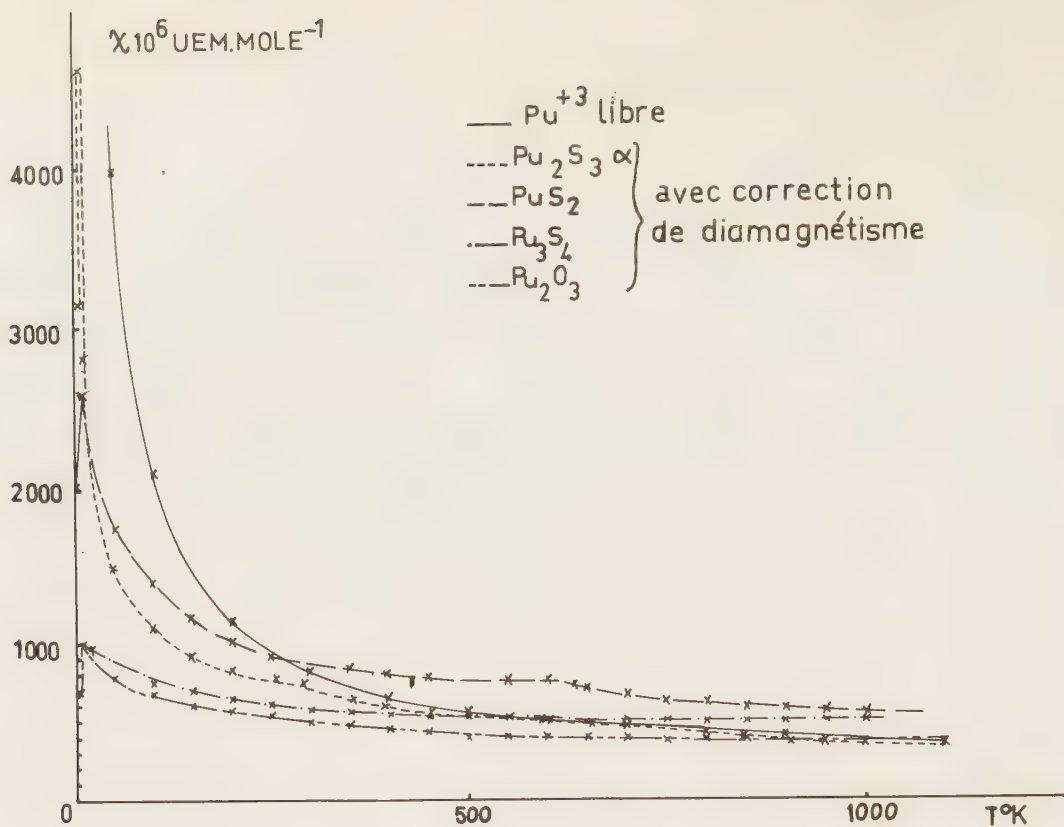


FIGURE 26 - Susceptibilités magnétiques des sulfures de Pu et de Pu_2

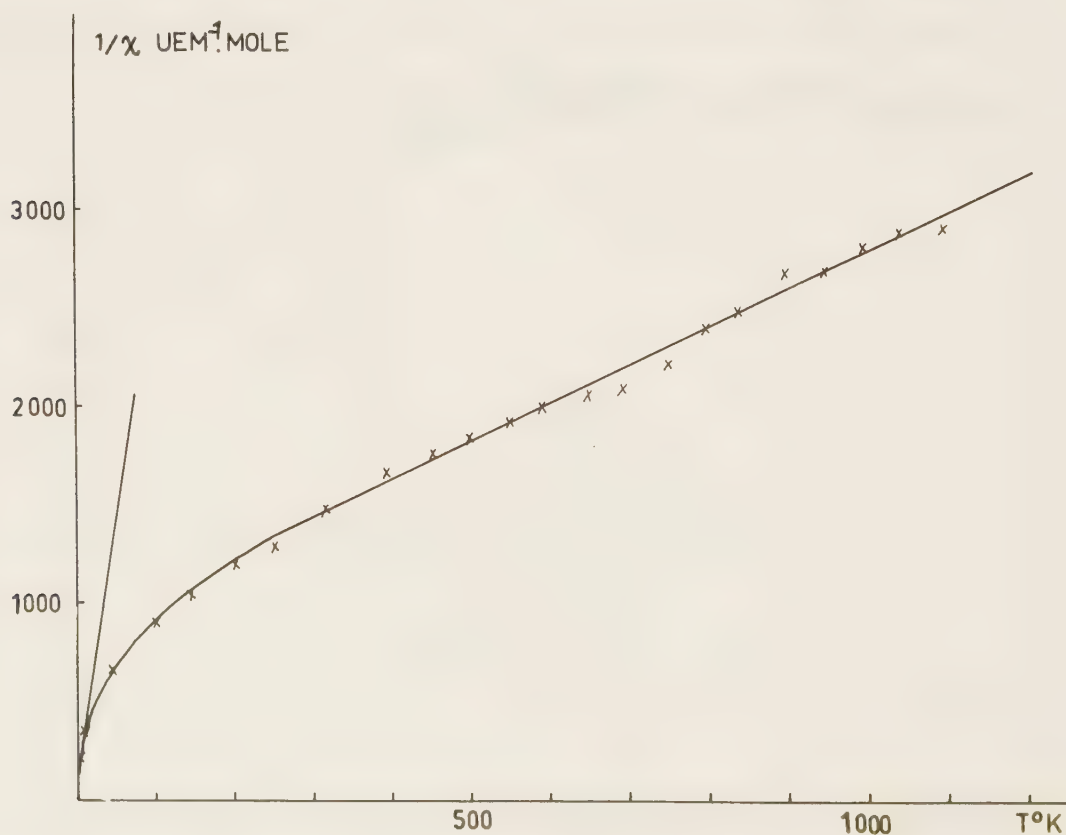


FIGURE 27 - Inverse de la susceptibilité magnétique de $\text{Pu}_2\text{S}_3 \alpha$

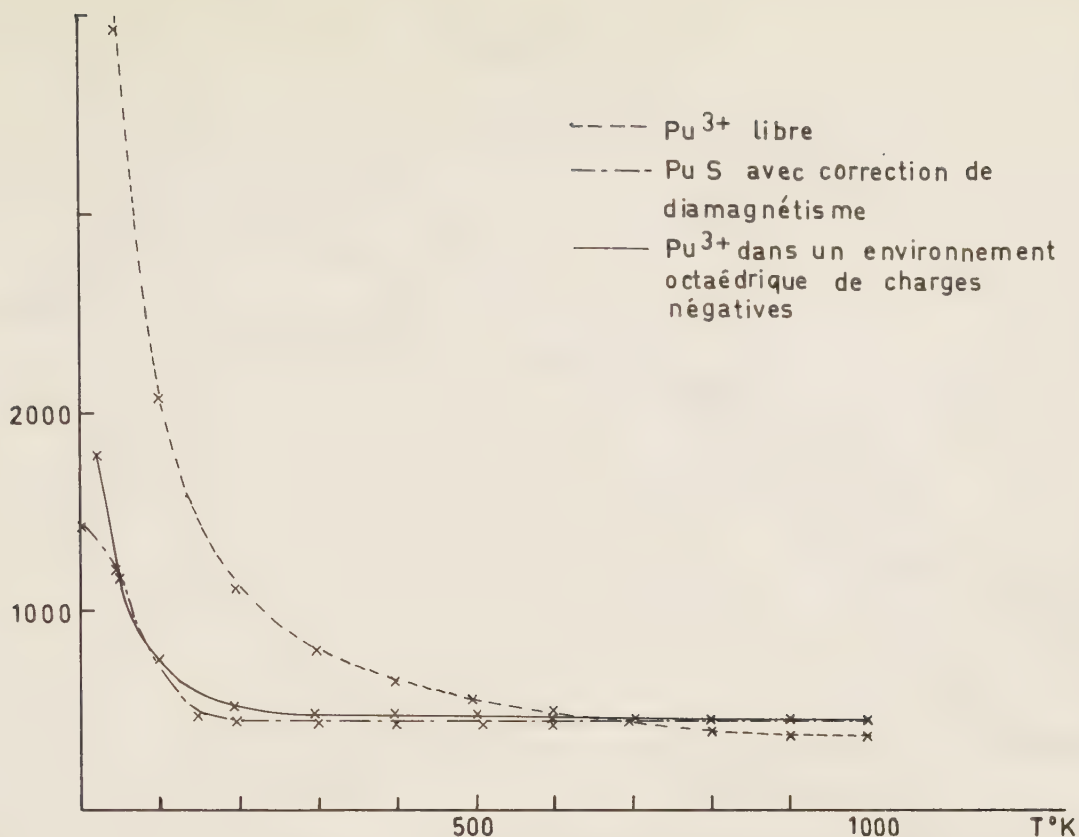


FIGURE 28 - Comparaison de la susceptibilité magnétique de PuS à celles de Pu^{+3} libre et de Pu^{+3} dans un champ cristallin cubique.

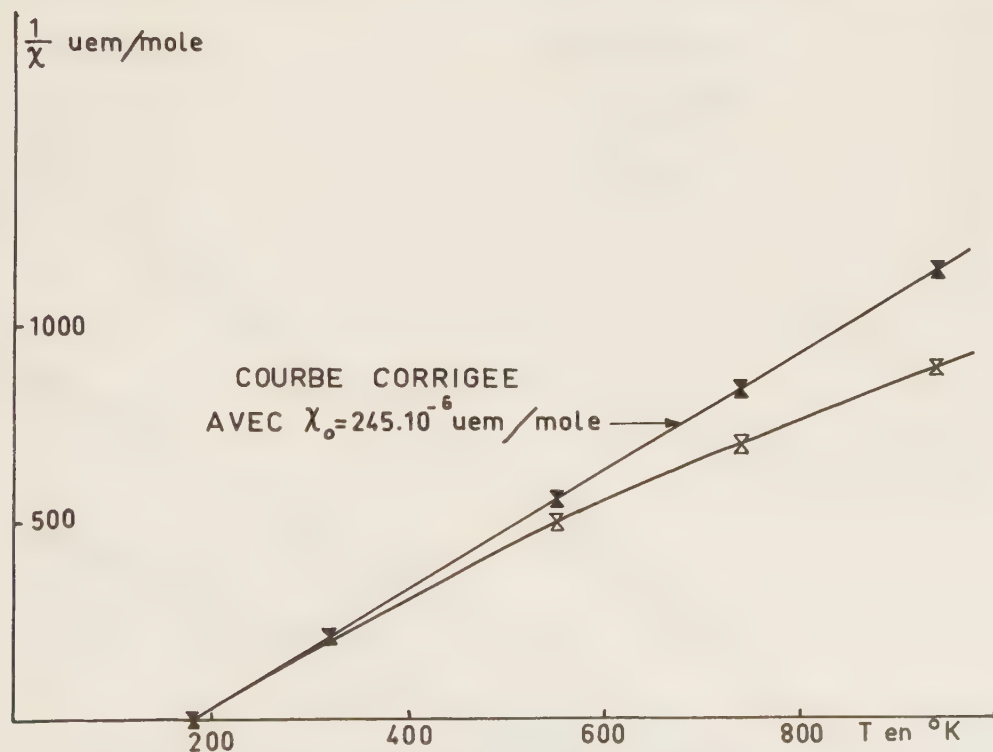


FIGURE 29 - Susceptibilité magnétique de US.

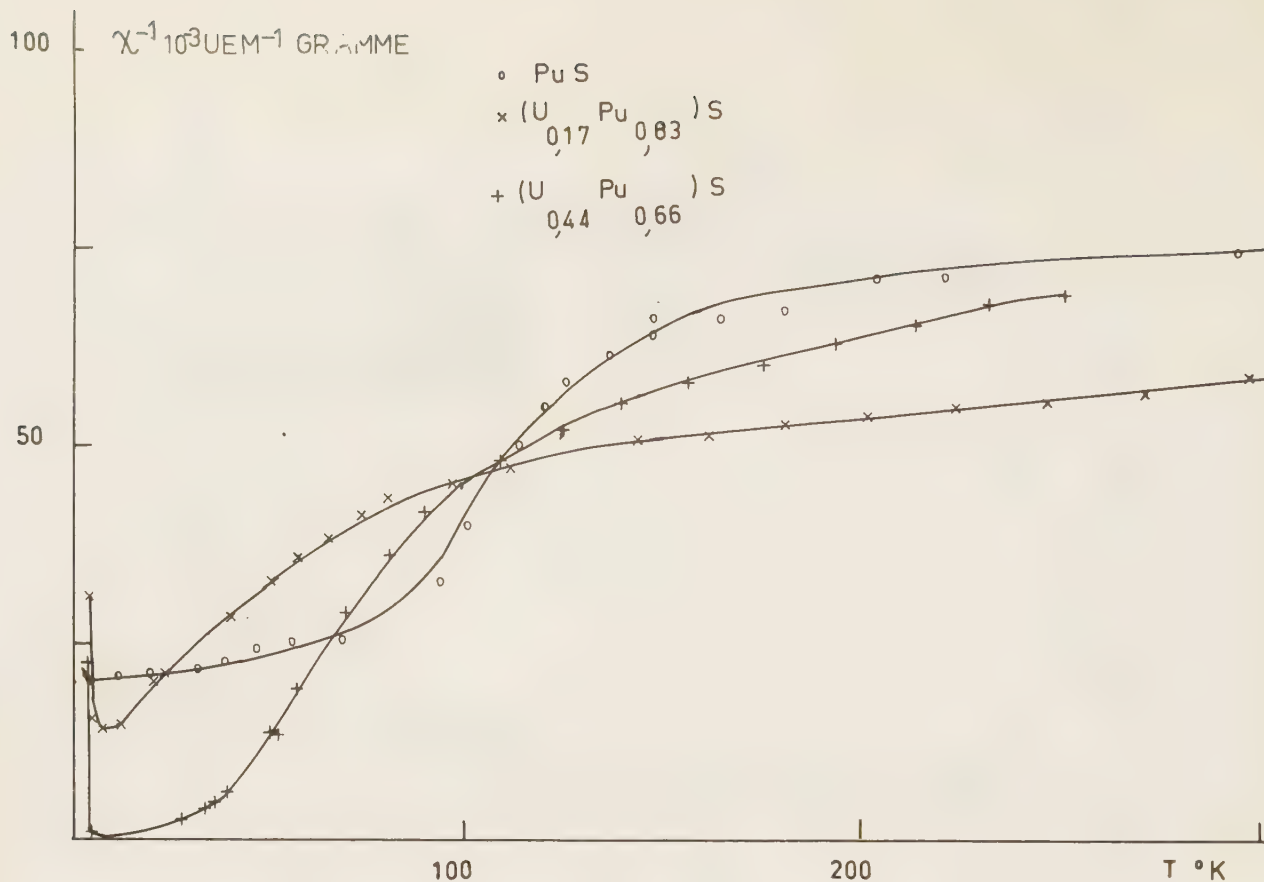


FIGURE 30 - Susceptibilités magnétiques des $(\text{U}_x\text{Pu}_{1-x})\text{S}$ pour $x = 0 - 0,17 - 0,34$.

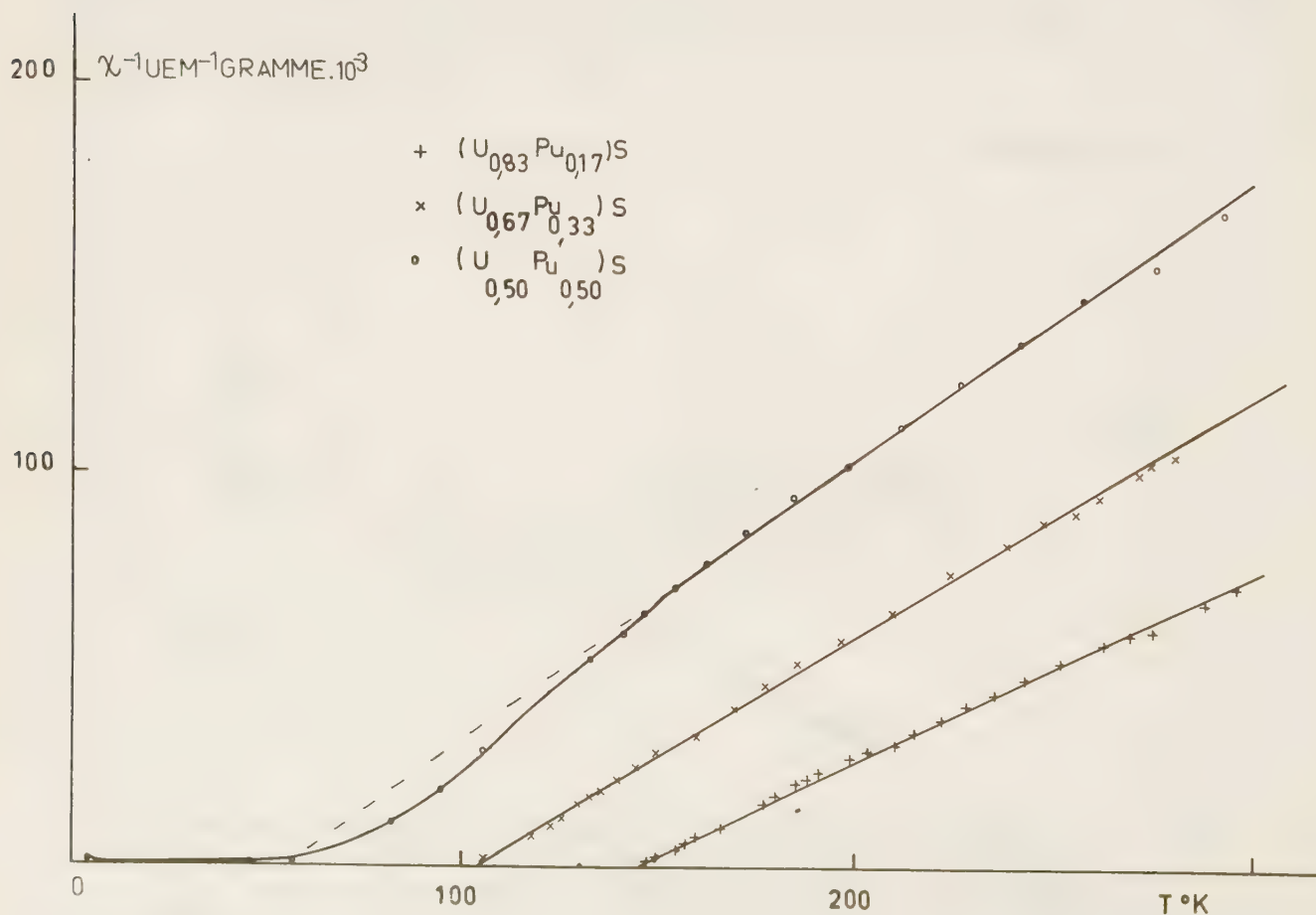


FIGURE 31 - Susceptibilités magnétiques des $(\text{U}_x\text{Pu}_{1-x})\text{S}$ pour $x = 0,50 - 0,67 - 0,83$.

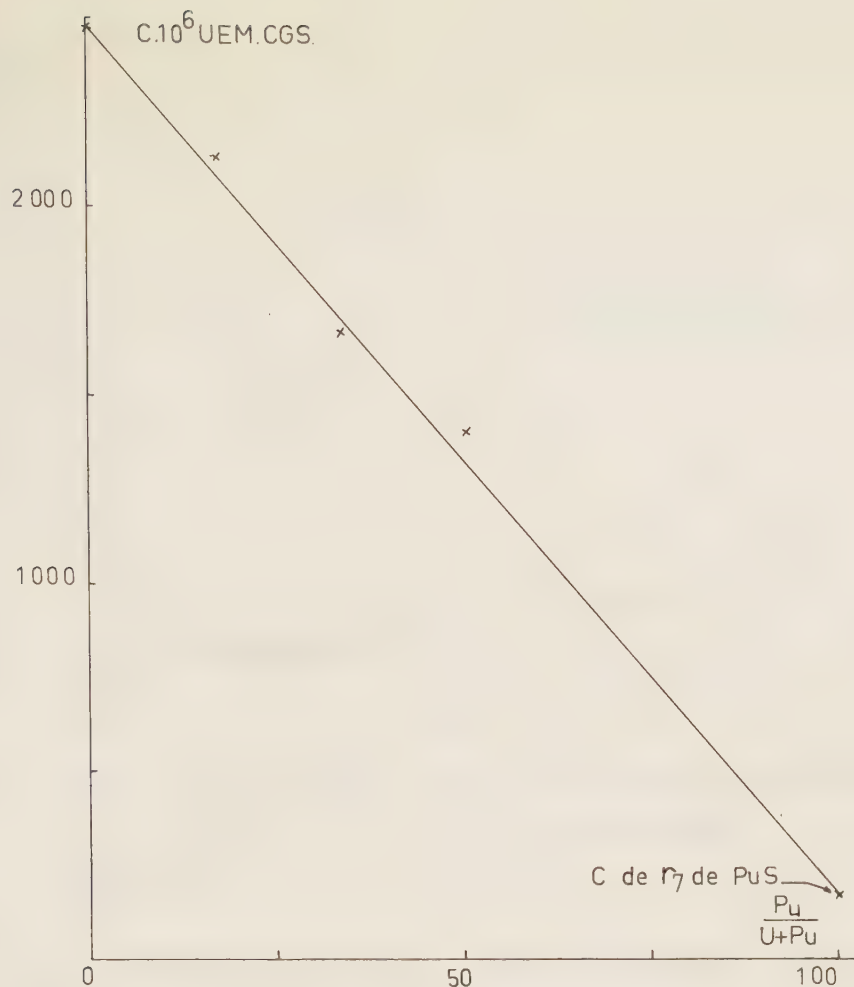


FIGURE 32 - Variation de la constante de Curie dans les $(\text{U}_x\text{Pu}_{1-x})\text{S}$ avec le rapport $\text{Pu}/\text{U}+\text{Pu}$.

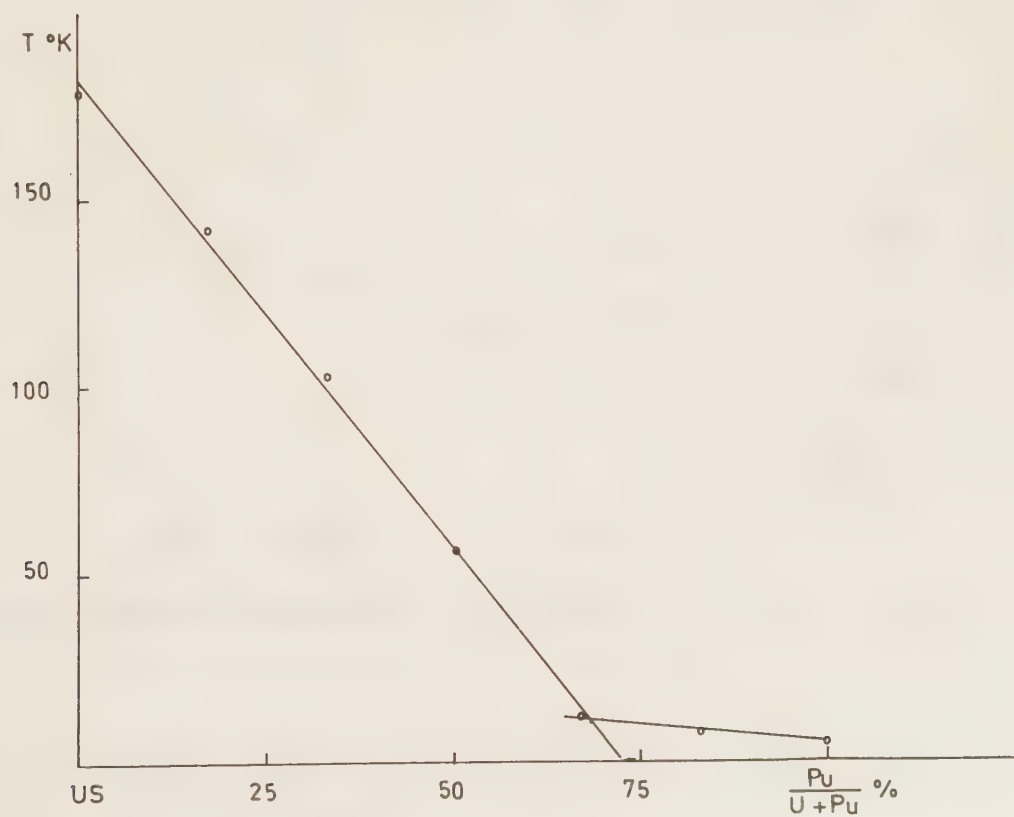


FIGURE 33 - Variation de la température paramagnétique des $(\text{U}_x\text{Pu}_{1-x})\text{S}$ en fonction de x .

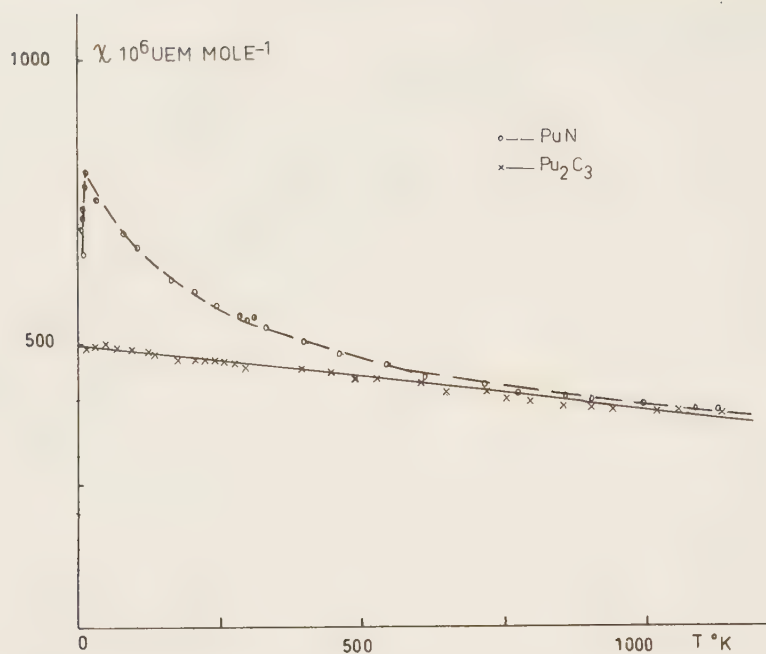


FIGURE 34 - Susceptibilités magnétiques de Pu_2C_3 et PuN .

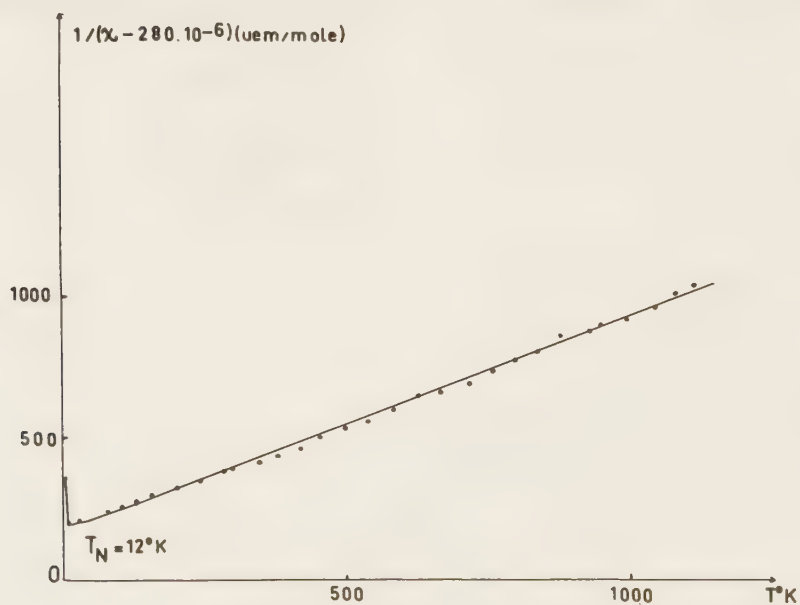


FIGURE 35 - Inverse de la susceptibilité magnétique de PuN corrigée du paramagnétisme de Pauli.

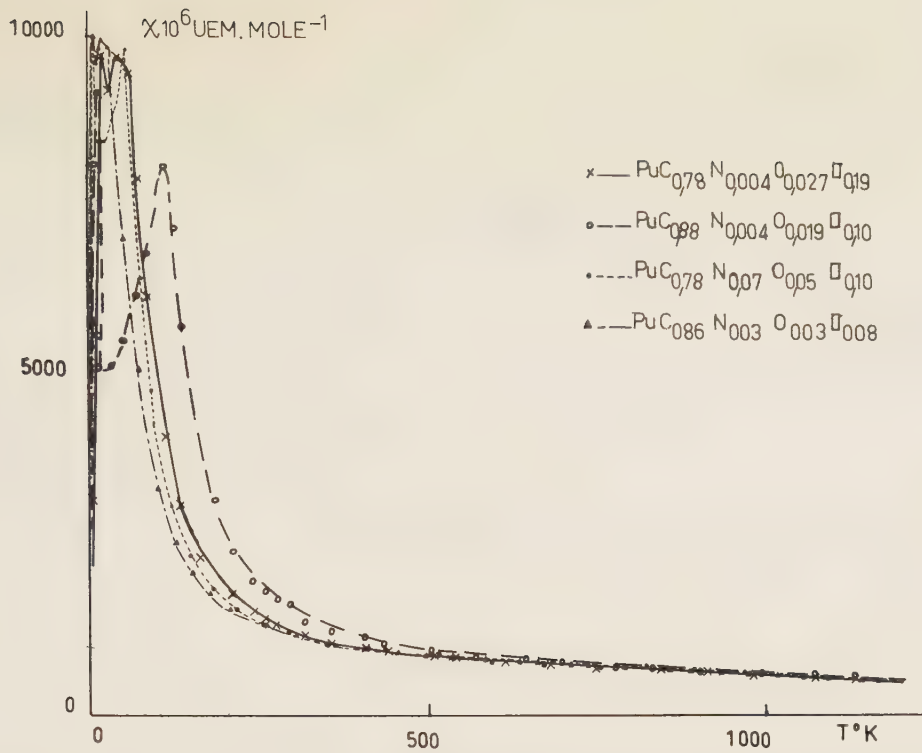


FIGURE 36 - Susceptibilités magnétiques des monocarbures de plutonium sous stoechiométriques

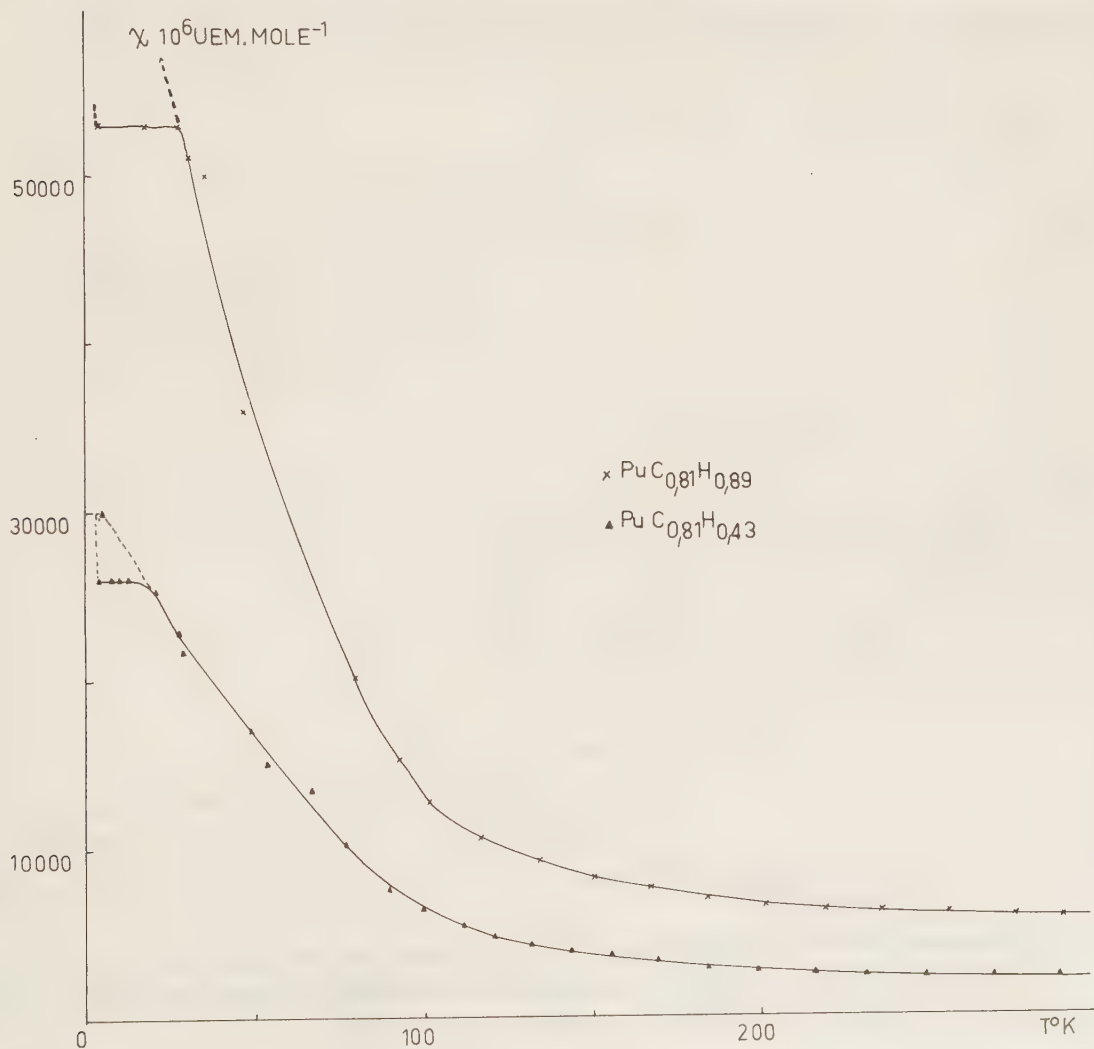


FIGURE 37 - Susceptibilités magnétiques de deux monocarbures de plutonium hydrurés.

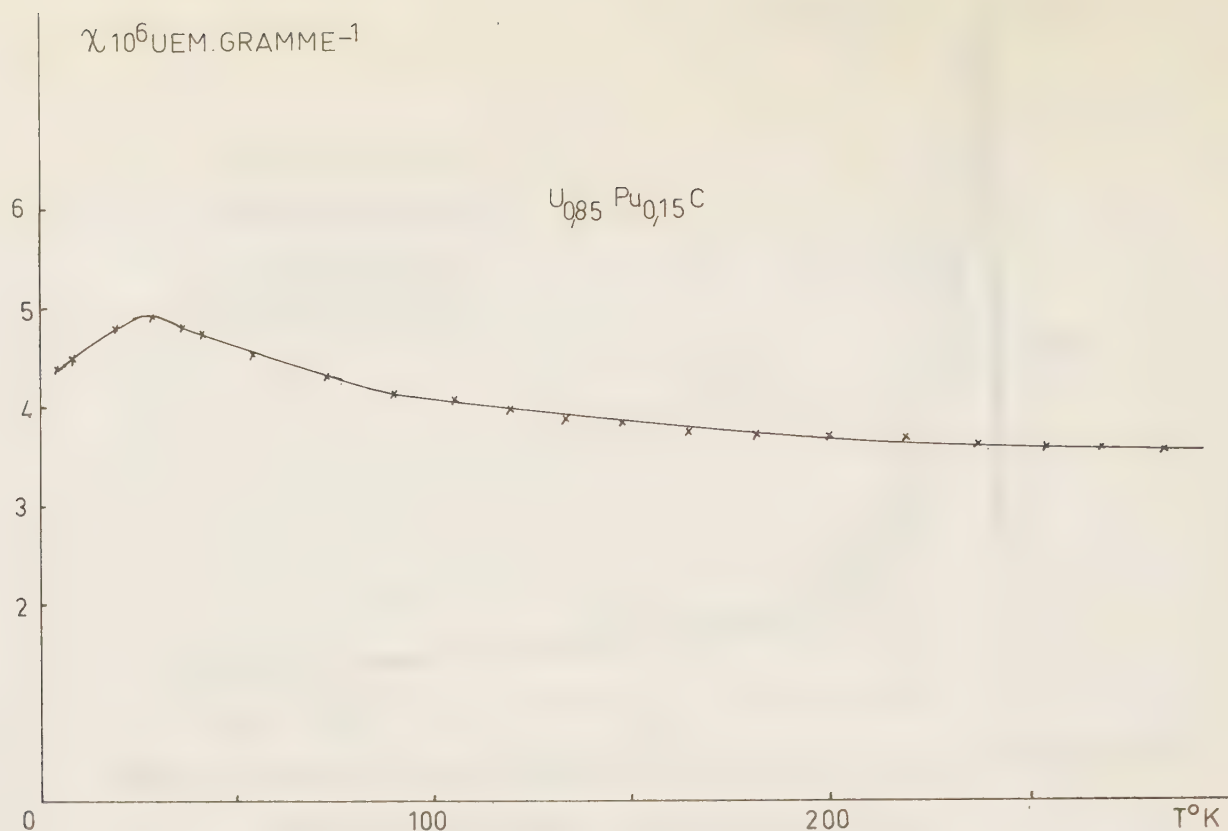


FIGURE 38 - Susceptibilité magnétique de $\text{U}_{0.85}\text{Pu}_{0.15}\text{C}$.

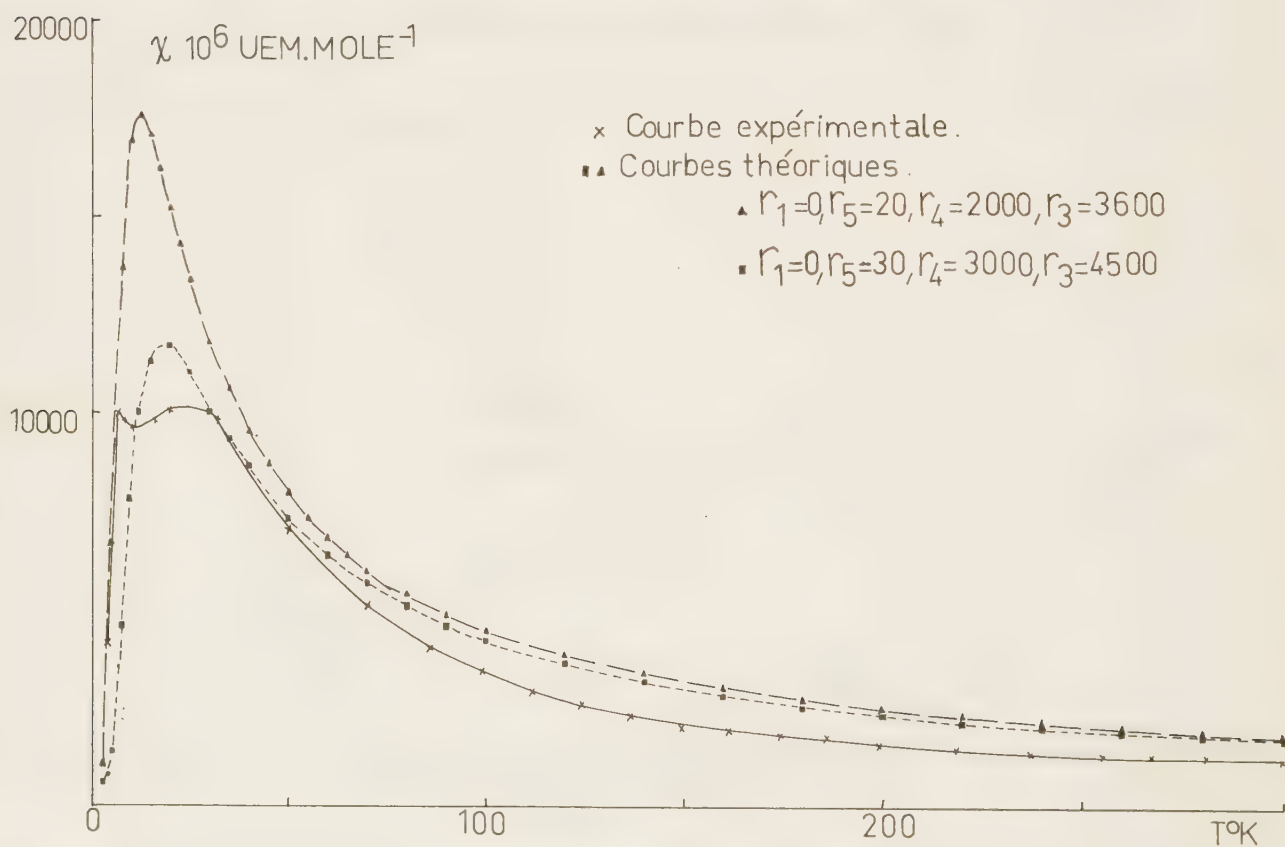
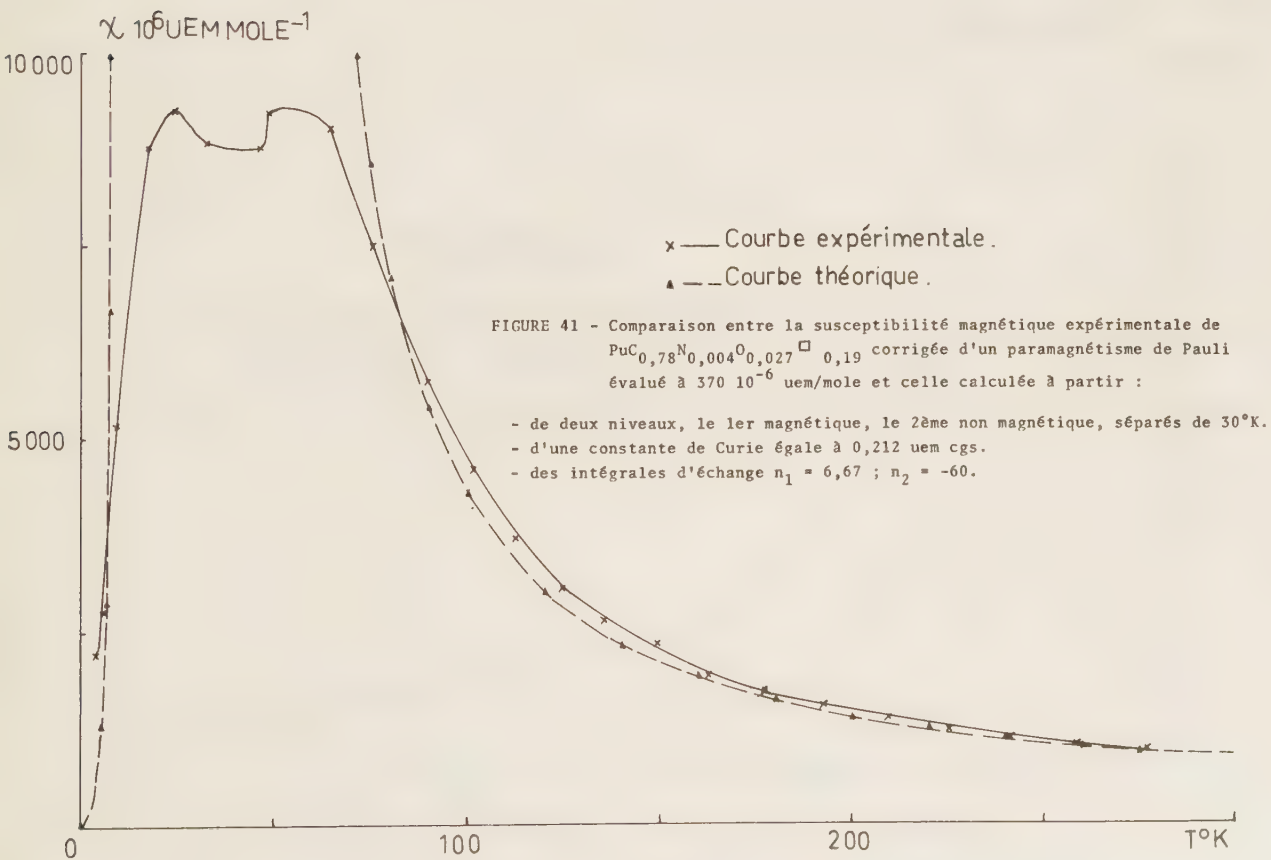
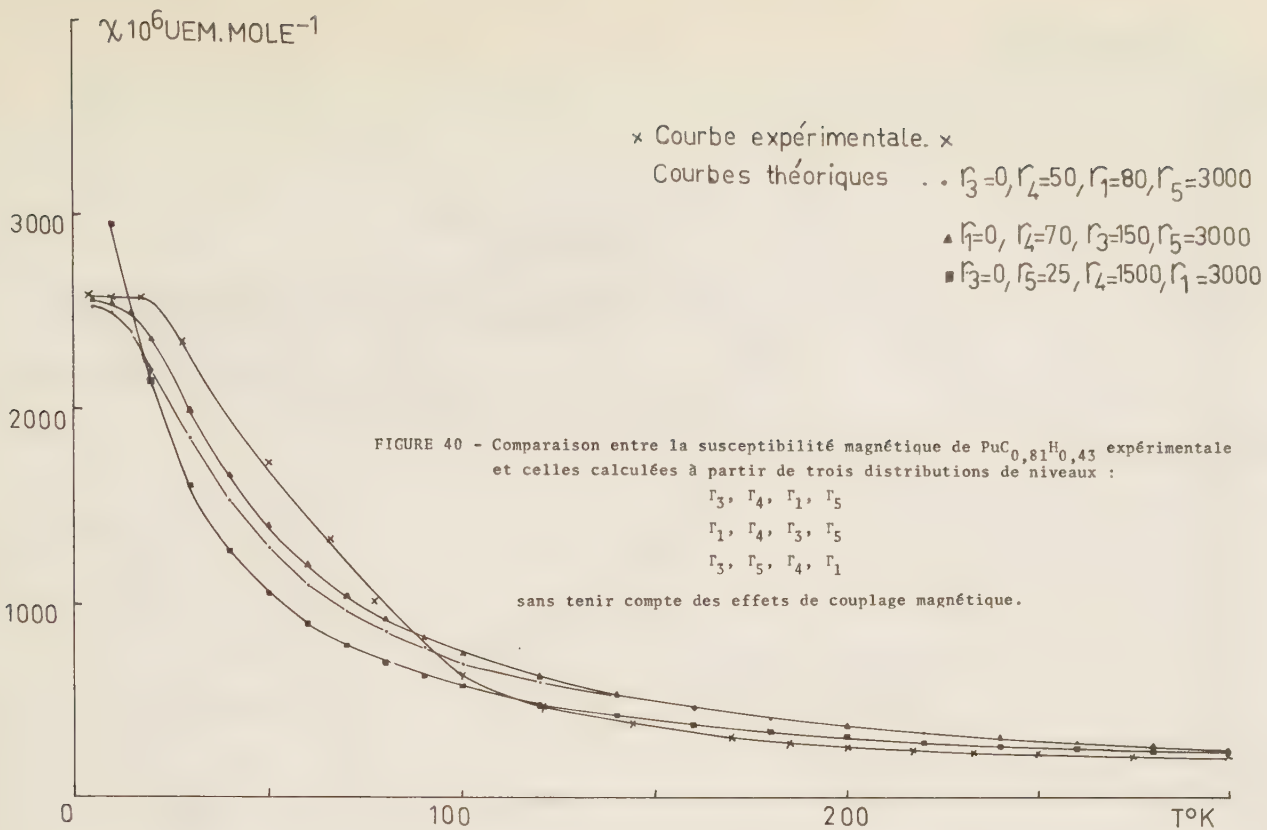
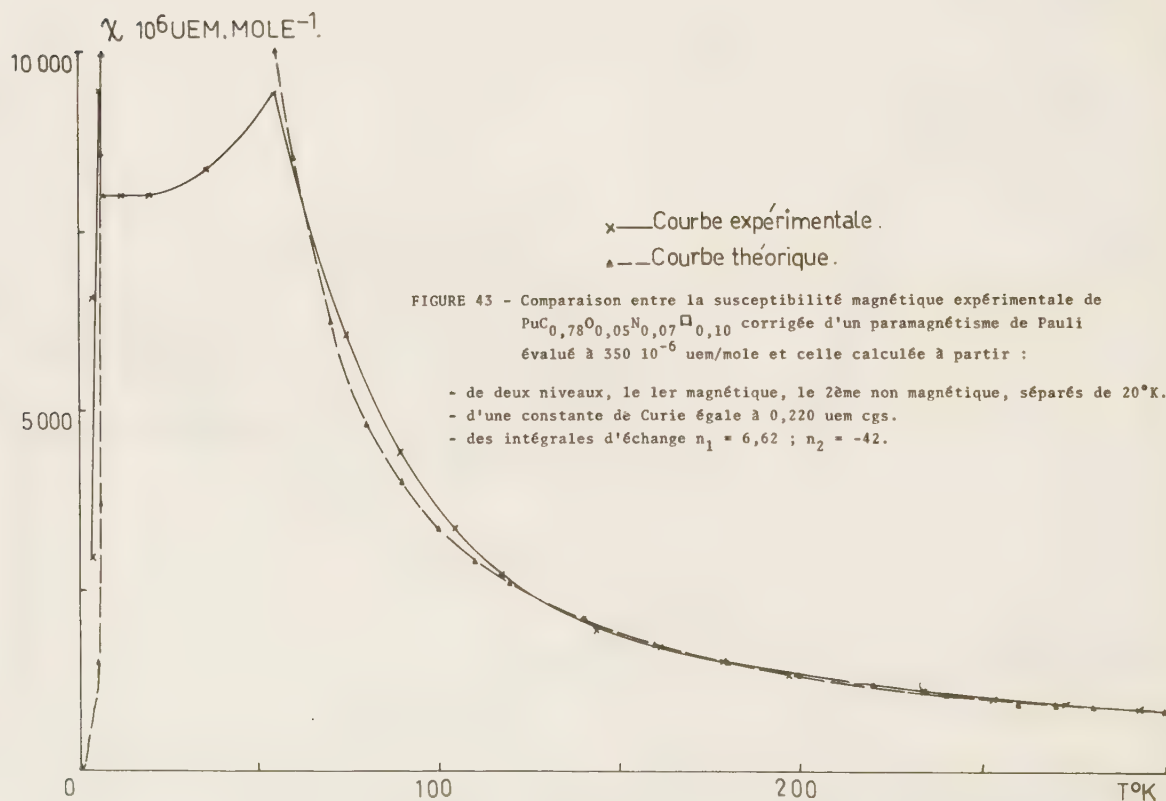
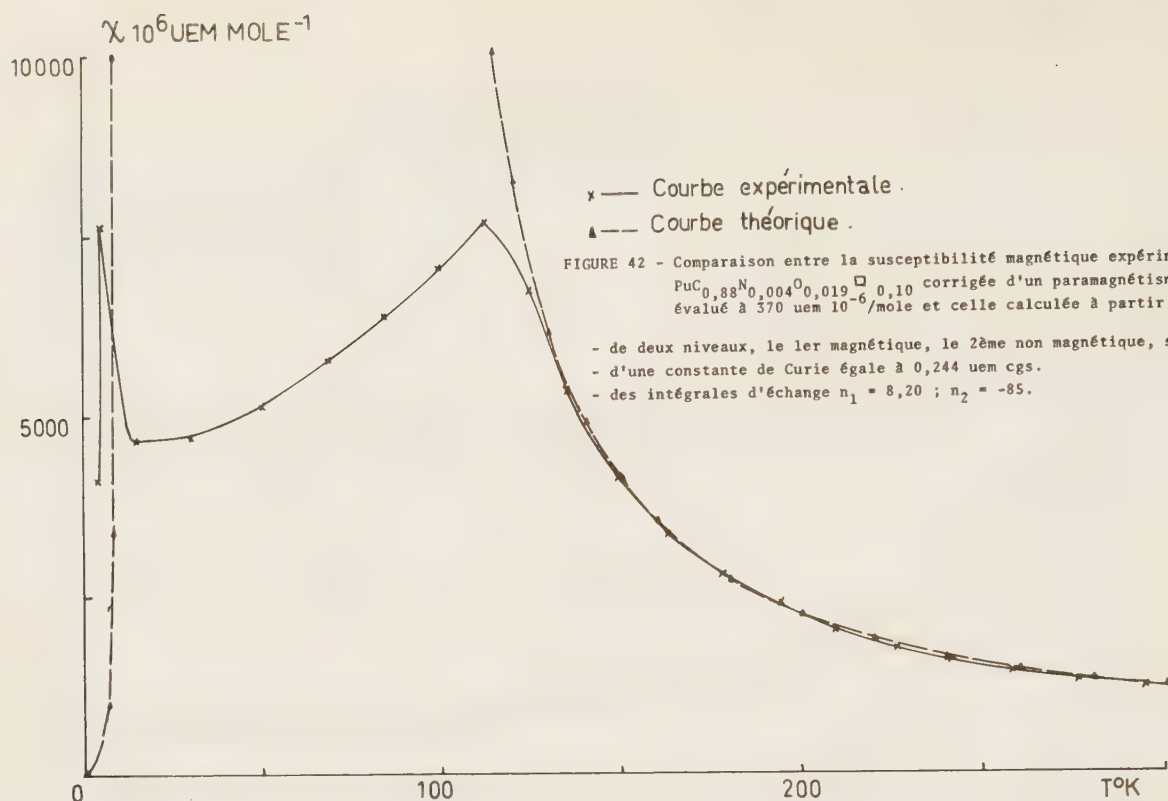
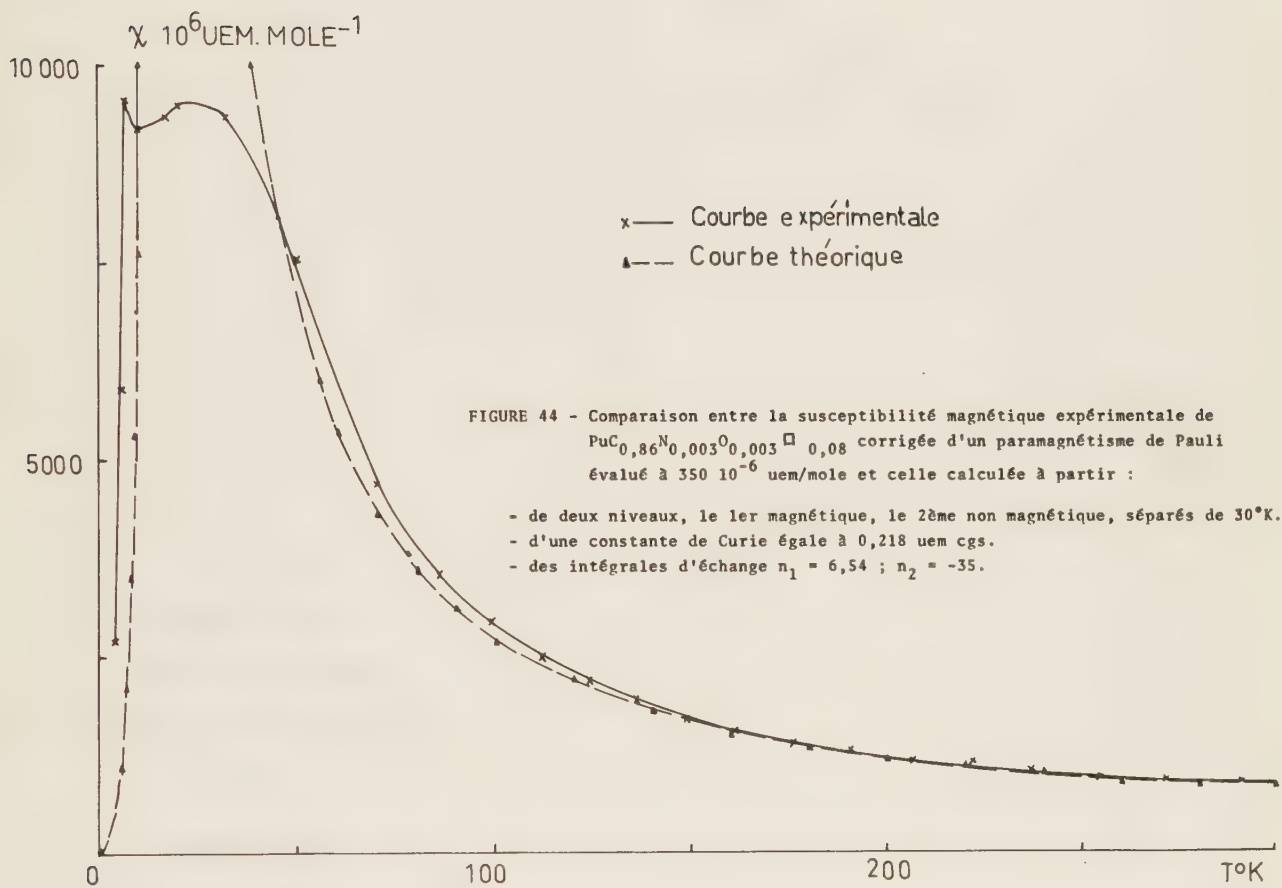


FIGURE 39 - Comparaison entre la susceptibilité magnétique de $\text{PuC}_{0.86}\text{N}_{0.003}\text{O}_{0.003}\square_{0.08}$ et celles calculées à partir de deux distributions de niveaux $\Gamma_1, \Gamma_5, \Gamma_4, \Gamma_3$ sans tenir compte des effets de couplage magnétique.







DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

VU

LE PRESIDENT DU JURY

MICHEL

VU ET APPROUVE

ORSAY, LE 10 JUIN 1969

LE DOYEN DE LA FACULTE DES SCIENCES

D'ORSAY

G. POITOU

VU

ET PERMIS D'IMPRIMER

LE RECTEUR DE L'ACADEMIE

DE PARIS

Jean ROCHE

